

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA

**MODELADO, SIMULACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE LA
PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO EN UN ELECTROLIZADOR A
PARTIR DE VAPOR SOBRECALENTADO DE AGUA MEDIANTE LA
HERRAMIENTA LABVIEW DE NATIONAL INSTRUMENTS**

**TESIS PREVIA A LA OBTENCIÓN DEL GRADO DE MAGÍSTER EN
INGENIERÍA MECÁNICA
MENCIÓN EN AUTOMATIZACIÓN**

JULIÁN ALBERTO SIMBAÑA GUAÑUNA
(julian.simbana@gmail.com)

DIRECTOR: ÁLVARO GONZALO AGUINAGA BARRAGÁN, Ph.D.
(alvaro.aguinaga@epn.edu.ec)

Quito, diciembre de 2016

Declaración

Yo, Simbaña Guañuna Julián Alberto, declaro bajo juramento que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentada para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

A través de la presente declaración cedo mis derechos de propiedad intelectual correspondientes a este trabajo, a la Escuela Politécnica Nacional, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normatividad institucional vigente.

Julián Alberto Simbaña Guañuna

Certificación

Certifico que el presente proyecto de titulación fue desarrollado en su totalidad por Julián Alberto Simbaña Guañuna, bajo mi supervisión.

Álvaro Aguinaga, Ph.D.
DIRECTOR DEL PROYECTO

Dedicatoria

Con mucho cariño y gratitud...

A mi hija Isabella Paulina y mi amada esposa Carolina quien me ha brindado todo su apoyo y amor, a mis padres Rodrigo y Elena junto con mi sobrino Mathyas por darme fuerzas cada día.

Julián

Agradecimiento

Gratitud al Doctor Álvaro Aguinaga por una correcta y adecuada dirección, por todas las facilidades y solventar las diversas inquietudes que se fueron presentando;

Al Doctor Víctor Hidalgo por su amable revisión y brillantes observaciones;

Al Doctor Freddy Ordoñez por su brillante y amable ayuda;

Al Ingeniero Galo Nuñez por darme pautas cuando no encontraba soluciones y finalmente a todas las personas que tomaron parte en la elaboración de este proyecto, de corazón, gracias.

Julián

CONTENIDO

| | |
|---|-----------|
| Declaración | i |
| Certificación | ii |
| Dedicatoria | iii |
| Agradecimiento..... | iv |
| Índice de Tablas | ix |
| Índice de Figuras | x |
| Simbología | xiii |
| Resumen..... | xvi |
| Abstract | xvii |
| Presentación | xviii |
| 1. FUNDAMENTO TEÓRICO DEL PROYECTO | 1 |
| 1.1. CELDAS DE COMBUSTIBLE | 3 |
| 1.1.1. TIPOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE | 5 |
| 1.1.1.1. Celdas de Combustible de Óxido Sólido (SOFC) | 6 |
| 1.2. GENERALIDADES DEL PROCESO Y ELEMENTOS QUE INTERVIENEN EN LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO | 8 |
| 1.3. ELECTRÓLISIS | 8 |
| 1.4. ESTRUCTURAS DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE | 10 |
| 1.4.1. ÁNODO..... | 10 |
| 1.4.1.1. Materiales Anódicos a Base de Níquel | 12 |
| 1.4.2. CÁTODO..... | 13 |
| 1.4.2.1. Materiales Catódicos a Base de Lantano (La) | 14 |
| 1.4.3. ELECTROLITO | 15 |
| 1.5. OPERACIÓN DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE | 16 |
| 2. ECUACIONES FUNDAMENTALES PARA PLANTEAR UN MODELO MATEMÁTICO PARA UNA CELDA DE COMBUSTIBLE | 17 |

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 2.1. | LEY DE FARADAY DE LA ELECTRÓLISIS..... | 17 |
| 2.2. | VOLTAJE NECESARIO PARA UNA CELDA DE COMBUSTIBLE | 18 |
| 2.3. | ESTADO ESTACIONARIO | 19 |
| 2.3.1. | POTENCIAL REVERSIBLE DE NERNST | 19 |
| 2.3.2. | SOBREPOTENCIAL DE ACTIVACIÓN | 22 |
| 2.3.3. | SOBREPOTENCIAL DE CONCENTRACIÓN | 29 |
| 2.3.4. | SOBREPOTENCIAL ÓHMICO O RESISTENCIA TOTAL DE LA CELDA | 32 |
| 2.4. | ESTADO TRANSITORIO..... | 33 |
| 2.4.1. | CAPACITANCIA DE DOBLE CAPA | 33 |
| 2.5. | ANÁLISIS DEL ELECTROLITO | 36 |
| 2.5.1. | CAPACIDAD DE CONDUCCIÓN DEL ELECTROLITO..... | 39 |
| 2.5.2. | RESISTENCIA EN EL ELECTROLITO..... | 40 |
| 2.5.3. | CAPACITANCIA EN EL ELECTROLITO | 41 |
| 3. | CIRCUITO ELÉCTRICO EQUIVALENTE. TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS) | 42 |
| 3.1. | IMPEDANCIA | 42 |
| 3.2. | ELEMENTOS ELÉCTRICOS EN UN ESPECTRO DE IMPEDANCIA.... | 45 |
| 3.2.1. | CIRCUITO EQUIVALENTE | 45 |
| 3.2.1.1. | Resistencia en un Circuito Equivalente | 46 |
| 3.2.1.2. | Capacitor..... | 46 |
| 3.2.1.3. | Inductor | 47 |
| 3.2.2. | AMBIGÜEDAD DEL CIRCUITO EQUIVALENTE..... | 49 |
| 3.3. | MODELOS PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFC)..... | 49 |
| 3.3.1. | COMPARACIÓN DE MODELOS PARA EL MODELADO DEL CIRCUITO EQUIVALENTE | 51 |
| 3.3.1.1. | Primer Circuito..... | 51 |
| 3.3.1.2. | Segundo y Tercer Circuito | 52 |
| 3.3.2. | CIRCUITO EQUIVALENTE PARA LA CELDA DE COMBUSTIBLE (SOFC)..... | 54 |

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 3.4. | VARIABLES Y PARÁMETROS QUE INTERVIENEN EN LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO..... | 56 |
| 3.4.1. | TEMPERATURA DE OPERACIÓN | 57 |
| 3.4.2. | EL ÁREA TRANSVERSAL DEL ELECTROLITO..... | 58 |
| 3.4.3. | VOLTAJE | 58 |
| 3.4.4. | RESISTENCIA Y CAPACITANCIA EN LAS CONEXIONES | 58 |
| 3.4.5. | RESISTENCIA Y CAPACITANCIA DEL ELECTROLITO..... | 60 |
| 3.4.6. | RESISTENCIA Y CAPACITANCIA CÁTODO ELECTROLITO | 61 |
| 3.4.7. | FRECUENCIA DE RESONANCIA..... | 63 |
| 3.5. | VARIABLES QUE INTERVIENEN EN EL CIRCUITO EQUIVALENTE EN FUNCIÓN DE LA CORRIENTE | 64 |
| 3.6. | OPTIMIZACIÓN DE LAS VARIABLES QUE INTERVIENEN EN LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO..... | 65 |
| 3.6.1. | REPRESENTACIÓN MATEMÁTICA DE LOS PROBLEMAS DE OPTIMIZACIÓN | 66 |
| 3.6.1.1. | Restricciones del Sistema | 66 |
| 3.6.2. | MULTIPLICADORES DE LAGRANGE | 68 |
| 3.6.3. | PROGRAMACIÓN LINEAL Y NO LINEAL..... | 71 |
| 3.6.4. | OPTIMIZACIÓN POR EL MÉTODO DE ENJAMBRE DE PARTÍCULAS (PSO)..... | 74 |
| 3.6.5. | CONDICIONES DE POTENCIA TRANSFERIDA MÁXIMA | 77 |
| 3.7. | IMPEDANCIA TOTAL Y FLUJO MÁSSICO EN FUNCIÓN DE LA CORRIENTE DEL CIRCUITO..... | 78 |
| 4. | SIMULACIÓN DE UNA CELDA ELECTROLÍTICA DE ÓXIDO SÓLIDO PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO | 80 |
| 4.1. | VI DE CÁLCULOS PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO..... | 80 |
| 4.2. | VI DE LA FUNCIÓN DE TRANSFERENCIA DE LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA, ÁREA DE ELECTRODO, ESPESOR DEL ELECTROLITO, VOLTAJE Y FRECUENCIA DEL CIRCUITO..... | 83 |
| 4.2.1. | VI PARA PERTURBACIONES DEL SISTEMA..... | 83 |

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 4.2.1.1. | Pruebas del Modelo para Bajas Perturbaciones del Sistema en el Dominio del Tiempo. Ecuación de Transferencia para la Producción de Hidrógeno..... | 84 |
| 4.3. | RESULTADOS OBTENIDOS CON EL PROGRAMA LABVIEW | 85 |
| 4.3.1. | INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE LA GENERACIÓN DE CORRIENTE | 86 |
| 4.3.2. | INFLUENCIA DEL ESPESOR SOBRE LA GENERACIÓN DE CORRIENTE | 87 |
| 4.3.3. | INFLUENCIA DEL ÁREA SOBRE LA GENERACIÓN DE CORRIENTE | 88 |
| 4.3.4. | INFLUENCIA DEL VOLTAJE SOBRE LA GENERACIÓN DE CORRIENTE | 89 |
| 4.3.5. | INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE LA GENERACIÓN DE HIDRÓGENO | 90 |
| 4.4. | ANÁLISIS Y COMPARACIÓN DE RESULTADOS CON LOS OTROS MODELOS DE OPTIMIZACIÓN | 92 |
| 5. | CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES | 93 |
| 5.1. | CONCLUSIONES | 93 |
| 5.2. | RECOMENDACIONES | 94 |
| | BIBLIOGRAFÍA | 95 |
| | ANEXOS..... | i |

Índice de Tablas

| | |
|--|----|
| Tabla 1.1. Propiedades del hidrógeno..... | 3 |
| Tabla 1.2. Tipos de celdas de combustible. | 5 |
| Tabla 1.3. Conductividad ($S\text{ cm}^{-1}$) aproximada de diversos materiales para electrolitos. | 15 |
| Tabla 2.1. Aproximación para sobrepotenciales altos de la ecuación de Butler- Volmer $\alpha= 0.5$ | 28 |
| Tabla 3.1. Valores de los parámetros y de error del primer modelo. | 52 |
| Tabla 3.2. Valores de los parámetros y de error del primer modelo. | 56 |
| Tabla 3.3. Parámetros de las celdas de combustibles..... | 59 |
| Tabla 3.4. Parámetros de la resistencia del electrolito YSZ..... | 60 |
| Tabla 3.5. Parámetros de la capacitancia del electrolito YSZ..... | 61 |
| Tabla 3.6. Parámetros de la resistencia cátodo-electrolito LSM-YSZ. | 62 |
| Tabla 3.7. Valores de la temperatura en función del diámetro para diferentes valores de área. | 73 |
| Tabla 3.8. Parámetros de la resistencia cátodo-electrolito LSM-YSZ. | 78 |
| Tabla 4.1. Valores de la temperatura en función del diámetro espesor. | 86 |
| Tabla 4.2. Valores de la corriente en función del espesor. | 87 |
| Tabla 4.3. Valores de la corriente en función del espesor. | 88 |
| Tabla 4.4. Valores de la corriente en función del voltaje. | 89 |
| Tabla 4.5. Valores de la corriente en función del voltaje. | 91 |
| Tabla 4.6. Comparación de resultados de optimización. | 92 |

Índice de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1.1. Representación de una celda de combustible. | 4 |
| Figura 1.2. Electrólisis proceso. | 9 |
| Figura 2.1. Transferencia de carga en una interfase. | 23 |
| Figura 2.2. Perfil energía potencial – distancia. | 24 |
| Figura 2.3. Variación de j con respecto de η_{act} | 27 |
| Figura 2.4. Capa de difusión sobre la superficie del electrodo. | 30 |
| Figura 2.5. Representación esquemática de la estructura de la doble capa. | 34 |
| Figura 2.6. Esquema de la conducción iónica de YSZ. | 38 |
| Figura 3.1. Representación de la impedancia Z en su representación rectangular y polar. | 43 |
| Figura 3.2. Representación Nyquist / Argand de un espectro de impedancia de una celda de combustible básica. | 44 |
| Figura 3.3. Representación Bode de un espectro de impedancia de una celda de combustible básica. Impedancia en función de la frecuencia. | 44 |
| Figura 3.4. Representación Bode de un espectro de impedancia de una celda de combustible básica. Ángulo de fase en función de la frecuencia. | 45 |
| Figura 3.5. Representación de una impedancia puramente resistiva. | 46 |
| Figura 3.6. Representación de una impedancia puramente capacitiva. | 47 |
| Figura 3.7. Representación de una impedancia puramente capacitiva. | 47 |
| Figura 3.8. Ubicación de los elementos de un CEE en el gráfico de Nyquist. | 48 |
| Figura 3.9. Circuitos con la misma impedancia. | 49 |
| Figura 3.10. Modelos propuestos por Jiang para la impedancia en una celda de óxido sólido a) en serie, b) RC, c) impedancia puramente resistiva. | 50 |
| Figura 3.11. Modelos propuestos por Diethelm para la impedancia en una celda de óxido sólido. | 50 |
| Figura 3.12. Modelos propuestos por Bieberle para la impedancia en una celda de óxido sólido. | 50 |
| Figura 3.13. Modelos propuestos por Matsuzaki para la impedancia en una celda de óxido sólido. | 51 |
| Figura 3.14. Modelos propuestos por Wagner para la impedancia en una celda de óxido sólido. | 51 |

| | |
|---|----|
| Figura 3.15. Primer modelo que representa a una celda de óxido sólido similar al propuesto por Bieberle..... | 52 |
| Figura 3.16. Segundo modelo que representa a una celda de óxido sólido de frecuencia alta, media y baja..... | 53 |
| Figura 3.17. Tercer modelo que representa a una celda de óxido sólido de frecuencia alta, media y baja..... | 53 |
| Figura 3.18. Representación de cada elemento en un electrolizador. | 54 |
| Figura 3.19. Representación de cada elemento en un electrolizador. | 55 |
| Figura 3.20. Circuito equivalente en una celda tipo SOFC. | 56 |
| Figura 3.21. Representación de conexiones en un electrolizador; a) Circuito equivalente, b) Impedancia. | 59 |
| Figura 3.22. Representación del circuito de un electrolito; a) Circuito equivalente, b) Impedancia. | 61 |
| Figura 3.23. Representación del circuito de un electrolito; a) Circuito equivalente, b) Impedancia. | 62 |
| Figura 3.24. Gráfica temperatura en función del espesor para diferentes áreas. . | 73 |
| Figura 3.25. Gráfica temperatura en función del espesor para diferentes áreas con las restricciones. | 74 |
| Figura 4.1. Gráfica de los parámetros del electrolito (SYZ) y valores iniciales de operación. a) Interfaz de parámetros iniciales. b) código de parámetros iniciales..... | 81 |
| Figura 4.2. Programación de las variables que intervienen en la producción de hidrógeno. a) Interfaz de entrada. b) código de entradas..... | 81 |
| Figura 4.3. Programación de fórmulas que intervienen en la generación de corriente en un electrolizador. a) Conexión de las fórmulas con los parámetros y variables en estudio. b) fórmula para la resistencia del electrolito. | 82 |
| Figura 4.4. Salidas del VI de cálculos. a) Interfaz de las salidas. b) programación de las salidas..... | 82 |
| Figura 4.5. Generador de pequeñas perturbaciones. a) Generador de perturbaciones. b) Salida de onda cuadrada..... | 83 |
| Figura 4.6. VI de la función de transferencia. | 84 |
| Figura 4.7. Sistema frente a una señal paso. | 84 |

| | |
|--|----|
| Figura 4.8. Sistema frente a una señal pulso con un ciclo de trabajo al 50%. | 85 |
| Figura 4.9. Tiempo de respuesta del sistema ante una señal paso y pulso. | 85 |
| Figura 4.10. Gráfico de la corriente en función de la temperatura. | 87 |
| Figura 4.11. Gráfico de la corriente en función del espesor. | 88 |
| Figura 4.12. Gráfico de la corriente en función del área. | 89 |
| Figura 4.13. Gráfico de la corriente en función del voltaje. | 90 |
| Figura 4.14. Gráfico de la corriente en función del voltaje. | 92 |

Simbología

| | |
|----------------------|--|
| SDC | nanocompuestos de samario dopado con óxido de cerio |
| % | porcentaje |
| $(\text{CO}_3)^{-2}$ | anión carbónico |
| (F) | faradios |
| (s) | Laplace |
| < | menor que |
| > | mayor que |
| °C | grados Celsius |
| μm | micrómetro |
| A | área superficial del electrodo [m^2] |
| Bar | unidad de presión |
| C | Coulomb |
| CaF_2 | fluoruro de calcio |
| CaSZ | calcio estabilizado de zirconia |
| C_E | capacitancia doble [F] |
| C_{CE} | capacitancia del cátodo-electrolito |
| C_E | capacitancia del electrolito |
| CeO_2 | óxido cerio |
| CeO_2 | óxido de cerio |
| CH_4 | metano |
| ∇C_i | gradiente de concentración |
| cm | centímetros |
| Co | cobalto |
| CO_2 | dióxido de carbono |
| Cr | Cromo |
| d | espesor o distancia entre electrodos [cm] |
| D_i | coeficiente de difusión |
| DVE | técnica de deposición de vapor electroquímico |
| E | energía de activación [J] |
| e^- | electrón |
| $e^*(w)$ | módulo eléctrico |
| e^∞ | módulo eléctrico de altas frecuencias |
| ϵ_a | constante dieléctrica de alta frecuencia [F/m] |
| E_b | energía de migración [eV] |
| E_d | energía de activación dieléctrica [J] |
| E_f | energía de disociación [eV] |
| E_{erst} | potencial termodinámico de la celda [V] |
| E_o | potencial de celda en condiciones estándar [V] |
| ϵ_s | permisividad estática dieléctrica [F/m] |
| E_T | potencial producido por la variación de la temperatura |
| F | constante de Faraday [C/mol] |
| FC | celda de combustible |

| | |
|--------------------------------|--|
| g | Gramo |
| GDC | gadolinio dopado de óxido de cerio |
| H ⁻ | anión de hidrógeno |
| H ⁺ | catión de hidrógeno |
| H ₂ | dihidrógeno |
| H ₂ O | hidróxido de hidrógeno |
| i | corriente |
| \vec{j} | corriente de electronización |
| \vec{j} | corriente de deselectionización |
| J | Joule |
| j _{max} | corriente máxima |
| j _o | densidad de corriente de intercambio [A/m ²] |
| k | constante de transferencia |
| k | constante de Boltzman [J/K] |
| kg | kilogramo |
| KOH | hidróxido de potasio |
| kWh | kilowatio hora |
| L | inductancia del sistema |
| La | lantano |
| LaMnO ₃ | perovskita lantánida |
| Ln ₂ O ₃ | óxido de tierras raras |
| LSCM | compuesto cerámico (La _{0.75} Sr _{0.25} Cr _{0.5} Mn _{0.5} O ₃) |
| LSF | óxido de estroncio, lantano y hierro |
| LSGM | óxido de lantano, estroncio, galio y manganeso |
| LSM | óxido de estroncio, lantano y manganeso |
| m | número de moles-gramo del metal depositado |
| m ² | metros cuadrados |
| m ³ | metros cúbicos |
| MJ | megajoule |
| Mn | manganeso |
| mol | unidad cantidad de sustancia |
| MPa | megapascal |
| N | Newton |
| n | número de electrones que participan en la reducción |
| n ₁ | flujo de especies |
| Na | número de Avogadro |
| nact | sobrepotencial de activación |
| ncon | sobretensión de concentración |
| Ni | níquel |
| NiO | óxido de níquel |
| nohm | sobrepotencial óhmico |
| O ₂ | oxígeno diatómico |
| O ⁻² | ión de oxígeno |
| OH ⁻ | anión hidróxido |
| P | presión estándar |

| | |
|-------------------------------|---|
| Q | carga catódica |
| Q _e | carga eléctrica por electrón |
| R | constante universal de los gases |
| R | resistencia del sistema [Ω] |
| R _c | resistencia de la celda [Ω] |
| RCE | resistencia del cátodo-electrolito |
| Re | resistencia en el electrolito [Ω] |
| Re | resistencia del electrolito [Ω] |
| R _m | resistencia de la membrana [Ω] |
| Ru | rutenio |
| s | segundos |
| S | Siemens [$1/\Omega$] |
| SOFC | celda de combustible de óxido sólido |
| Sr | estroncio |
| SSC | óxido de samario, estroncio y cobalto |
| SSZ | óxido de zirconio estabilizado en su forma cúbica con óxido de escandio |
| T | temperatura |
| T _g | temperatura de transición vítrea |
| TiO ₂ | óxido de titanio |
| u | unidades |
| V | Voltaje |
| VI | instrumento virtual |
| V _s | voltaje de la celda |
| w | frecuencia angular [rad/s] |
| Welec | trabajo eléctrico [J] |
| Wp | frecuencia de pico [Hz] |
| Y | yodo |
| Y ₂ O ₃ | óxido de itrio |
| Y _o | temperatura de operación absoluta [K] |
| YSZ | itria de zirconia |
| z | número de electrones de reacción |
| Z | impedancia |
| Zr | zirconio |
| ZrO ₂ | dióxido de zirconio |
| α | coeficiente de transferencia de carga |
| $\Delta \phi$ | potencial asociado a la energía de activación |
| ΔG | energía libre de Gibbs |
| ΔG_f | energía estándar de Gibbs de formación |
| ΔH_f | cambio de entalpía estándar |
| ΔS_f | cambio de entropía de formación |
| σ | conductividad eléctrica [S/cm] |
| $\Phi(t)$ | función de relajación |

Resumen

Esta investigación pretende obtener un sistema que permita simular y optimizar variables y parámetros que intervienen en la producción de hidrógeno en un electrolizador a partir de vapor sobrecalentado de agua. El estudio se basa en la espectroscopia de impedancias, que nos permite interpretar los fenómenos físicos que se producen en el proceso de electrólisis mediante modelos matemáticos. Para la optimización se representa el proceso de producción de hidrógeno mediante un circuito eléctrico. Este circuito eléctrico relaciona directamente la corriente generada en él con el caudal de hidrógeno, mediante la ley de Faraday. El modelo matemático que se obtiene del circuito eléctrico equivalente, permite establecer una relación de las variables que inciden en la producción de hidrógeno, como son la temperatura, área, voltaje, frecuencia, etc. Se realiza una simulación para diseñar equipos de electrólisis que garanticen una producción eficiente y económica de hidrógeno, adquiriendo y almacenando información relevante para su posterior análisis, mediante la herramienta LabVIEW de National Instruments. En la actualidad, uno de los objetivos de la producción de energía de hidrógeno es optimizar los sistemas de control y diseño, para aligerar las tareas de mando, diseño y supervisión mediante modelos aproximados y herramientas de visualización que permitan efectivizar el proceso de optimización y control. Por último se realizan diferentes pruebas de funcionamiento de la interfaz gráfica y de las respuestas que se obtienen en conjunto para diferentes señales de entrada, se examinan los resultados que para obtener conclusiones y proporcionar recomendaciones que sirvan en trabajos afines futuros.

Palabras claves: electrólisis, espectroscopia de impedancias, LabVIEW, optimización, simulación, vapor sobrecalentado.

Abstract

The aim of this paper is to obtain a system to simulate and optimize variables and parameters involved in the production of hydrogen in an electrolyzer through overheated water steam. The study is based on impedance spectroscopy. It allows to understand the physical phenomena because of the electrolysis process by using mathematical models. The hydrogen production process is represented by an electrical circuit for optimization. This circuit establishes a direct relationship between the current generated in the circuit and the hydrogen flow rate using Faraday's law. The mathematical model is obtained from the equivalent circuit, and it allows a connection of the variables that affect the process, such as temperature, area, voltage, frequency, etc. The simulation was performed to design electrolysis equipment to ensure an efficient and economical production of hydrogen, getting and storing relevant information for further analysis by the National Instruments LabVIEW.

Keywords: electrolysis, impedance spectroscopy, LabVIEW, optimization, overheated water steam, simulation.

Presentación

Los precios del petróleo, la disminución de los recursos energéticos no renovables, y los problemas ambientales generados por la combustión de combustibles a base de carbono, ha permitido el paso a nuevas fuentes de energía que facilitan y permiten mejorar los sistemas transporte, electricidad, comunicaciones, producción de alimentos, etc., sin mucha contaminación y obteniendo un mejor bienestar y calidad de vida de las personas. Hay varias soluciones posibles para solucionar los problemas del uso de combustibles fósiles. Una forma es la producción de hidrógeno, este trabajo analiza un modelo matemático que permite optimizar la producción de hidrógeno en una interfaz gráfica. Una forma de producir hidrógeno es a través de electrólisis de agua. La electrólisis del agua es el proceso de pasar una corriente eléctrica través del agua rompiendo las ataduras de la molécula de agua para producir gases de hidrógeno. (Tabazah, 2014)

La interfaz gráfica permite la visualización y el control de los procesos en tiempo real a través del software seleccionado de acuerdo a las necesidades del sistema.

El presente proyecto de Titulación está conformado por cinco capítulos, desarrollados de la siguiente manera:

En el Capítulo 1 se presenta una revisión general a la concepción del proyecto, se hace un estudio formal de cada uno de los temas más importantes en lo referente a la producción de hidrógeno, las variables y factores que intervienen en la generación de hidrógeno.

En el Capítulo 2 se describen las ecuaciones matemáticas fundamentales que se puede establecer y los diferentes valores a ser considerados en la producción de hidrógeno, es decir, se establece los parámetros de funcionamiento para el modelo matemático que se utiliza en la producción de hidrógeno.

En el Capítulo 3 se desarrolla un circuito equivalente para una celda electrolítica que permita vincular la corriente que circula con el circuito con la producción de hidrógeno.

En el Capítulo 4 se desarrolla la interfaz gráfica para el operador, creando pantallas globales e individuales del prototipo para el manejo de consignas, lectura de variables, presentaciones gráficas, almacenamiento de datos en el programa LABVIEW. Además se realiza una comparación con los datos obtenidos para diferentes curvas de producción de hidrógeno.

Por último en el Capítulo 5 se señalan las conclusiones y recomendaciones sustentadas en los resultados de las pruebas obtenidas en diferentes estudios y con la utilización del software desarrollado.

1. FUNDAMENTO TEÓRICO DEL PROYECTO

Una forma de producir hidrógeno es a través de la electrólisis de agua. La electrólisis del agua es el proceso de pasar una corriente eléctrica a través del agua para romper los enlaces de la molécula de agua para producir gases hidrógeno y oxígeno llamado gas de Brown. Estos estudios fueron iniciados por Yull Brown en 1977. (Tabazah, 2014)

A través de equipos llamamos electrolizadores. El gas producido no se rompe, y no se forma dióxido de carbono en su combustión. Por lo tanto, el gas producto de la electrólisis está siendo utilizado como una llama para la industria de procesamiento térmico incluyendo la soldadura de gas. Especialmente, soldadura fuerte, para soldar el oro y en el proceso de joyería de plata, proceso de vidrio, el proceso de acrílico, fabricación modelo en miniatura, proceso para piezas eléctricas pequeñas. (Tabazah, 2014)

Por lo que se puede cambiar la base energética actual con nuevas formas de energía que sean eficientes, de bajo costo y que no contaminen el medio ambiente.

El hidrógeno es una fuente renovable de energía, ya que se genera a partir de agua que está ampliamente disponible, ya que cubre más del 70% de la superficie de la tierra. También es una fuente limpia de energía en forma de la combustión de hidrógeno genera vapor que es limpio y no tiene un efecto negativo sobre el medio ambiente en comparación con combustibles líquidos. El hidrógeno también pasa a ser el elemento más abundante en el universo; en la actualidad sólo se tiene que encontrar la manera de aprovechar esta energía en formas viables. Vale la pena señalar que el gas de hidrógeno no tiene color, olor ni sabor. También es un gas no corrosivo y no es tóxico para los seres humanos. Tiene el segundo rango de inflamabilidad más alta en el aire que cualquier otro gas. Sin embargo, es seguro para usar como fugas de subidas de hidrógeno y se difunde a una mezcla no inflamable rápidamente.

El hidrógeno tiene una alta energía específica y muy baja densidad que implica volumen de almacenamiento de alta a menos que se comprime (típicamente 70

MPa) o combinado químicamente con una aleación de metal. Para almacenar el hidrógeno en forma de un gas comprimido, un líquido criogénico o un gas disuelto en hidruros de metal, se requiere una gran cantidad de hidrógeno para ser almacenado y llevado a lo que conduce a un aumento en el peso total. (Fontana , 2002)

Alternativamente, en términos de almacenamiento de hidrógeno líquido, no sólo es el coste de los contenedores criogénicos alto, también se requiere un alto nivel de energía para convertir el hidrógeno gaseoso en el líquido. (Whiete, 2006)

En condiciones normales de presión y temperatura, es un gas diatómico (H_2) incoloro, inodoro, insípido, no metálico y altamente inflamable. Con una masa atómica de 1.00794 u, el hidrógeno es el elemento químico más ligero y es, también, el elemento más abundante. (Isao, 2013)

El hidrógeno elemental es muy escaso en la Tierra y es producido industrialmente a partir de hidrocarburos como, por ejemplo, el metano. La mayor parte del hidrógeno elemental se obtiene en el lugar y en el momento en el que se necesita. El hidrógeno puede obtenerse a partir del agua por un proceso de electrólisis, pero resulta un método mucho más caro que la obtención a partir del gas natural. (VARIOS, El hidrógeno , 2012)

Sus principales aplicaciones industriales son el refinado de combustibles fósiles (por ejemplo, el hidrocracking) y la producción de amoníaco (usado principalmente para fertilizantes). El isótopo del hidrógeno más común en la naturaleza, conocido como protio (término muy poco usado), tiene un solo protón y ningún neutrón. En los compuestos iónicos, el hidrógeno puede adquirir carga positiva (convirtiéndose en un catión llamado hidrón, H^+ , compuesto únicamente por un protón, a veces acompañado de algún neutrón); o carga negativa (convirtiéndose en un anión conocido como hidruro, H^-).

El hidrógeno puede formar compuestos con la mayoría de los elementos y está presente en el agua y en la mayoría de los compuestos orgánicos. Desempeña un papel particularmente importante en la química ácido - base, en la que muchas reacciones conllevan el intercambio de protones (iones hidrógeno, H^+) entre moléculas solubles. (VARIOS, El hidrógeno , 2012)

Puesto que es el único átomo neutro para el cual la ecuación de Schrödinger puede ser resuelta analíticamente, el estudio de la energía y del enlace del átomo de hidrógeno ha sido fundamental para el desarrollo de la mecánica cuántica.

Tabla 1.1. *Propiedades del hidrógeno.*

| | |
|----------------------------------|---------------------------|
| Símbolo químico | H₂ |
| Peso Molecular | 2.016 g/mol |
| Temperatura de ebullición | -252.8 °C |
| Temperatura crítica | -239.9 °C |
| Presión crítica | 1 atm |
| Densidad fase gaseosa | 0.08342 kg/m ³ |
| Peso específico | 0.0696 N/m ³ |

(Fuente: Escobeno, 2006)

1.1. CELDAS DE COMBUSTIBLE

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico, que transforma la energía de una reacción química en energía eléctrica. En una celda de combustible la energía producida no se agota, ya que el suministro de combustible es continuo.

El combustible suministrado en las celdas es predominantemente hidrógeno. El hidrógeno es un elemento abundante, sin embargo, menos del 1% se encuentra como hidrógeno puro, el resto se encuentra combinado en forma de agua e hidrocarburos. Como combustible es una gran alternativa, debido a que su energía química es de 142 MJ/kg, tres veces mayor que la de los hidrocarburos líquidos, cuyo valor es de 47 MJ/kg. Su energía calorífica inferior es de 33.33 kWh, frente a 13.9 kWh que tiene el metano o 12.4 kWh del petróleo. (Lora, 2002)

La estructura básica de una celda de combustible (FC), consiste de un electrolito con un par de electrodos, uno en cada lado (ánodo y cátodo). La siguiente figura muestra la representación esquemática de una FC donde se indican las direcciones de flujo de los reactivos y productos, además del flujo de la conducción iónica.

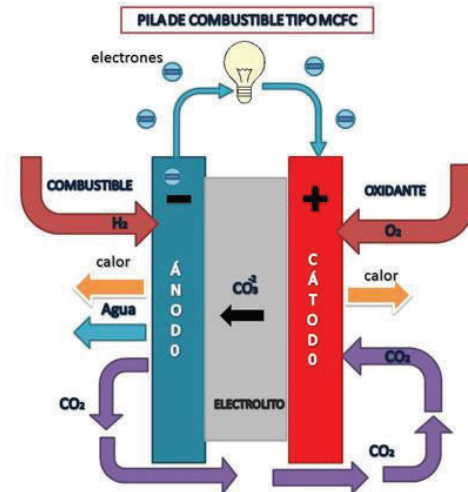


Figura 1.1. Representación de una celda de combustible.
(Fuente: VARIOS, Pilas de combustibles: tipos, 2014)

La generación de corriente eléctrica en una FC se puede describir considerando por separado las reacciones que toman lugar en cada uno de los electrodos.

El combustible (hidrógeno) se suministra al interior de la celda a través de ductos y canales hasta el ánodo, al contacto con éste y en presencia de un catalizador se produce una reacción que separa los electrones (oxidación) y los iones positivos o protones.



Los protones fluyen a través del electrolito desde el ánodo hasta el cátodo, mientras que los electrones fluyen a través de un circuito externo de carga. El oxidante (oxígeno) reacciona con los protones y electrones (reducción) en el cátodo, produciendo agua, y ya que esta reacción es exotérmica: genera calor.



El voltaje que se puede obtener de una FC es pequeño, por lo cual es necesario interconectar varias celdas en forma modular, de tal manera, que se pueda obtener la magnitud apropiada de voltaje para una aplicación particular.

1.1.1. TIPOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE

Las celdas de combustible encuentran diferentes aplicaciones en: transporte (vehículos terrestres), aplicaciones móviles (sustitución de baterías de video cámaras, computadoras portátiles, telefonía celular y otros equipos electrónicos), generación de energía estacionaria mediante sistemas combinados de calor y potencia (abastecimiento de electricidad y calor a un edificio o casa-habitación); y vehículos espaciales. (Escobeno, 2006)

Para estas aplicaciones existen diferentes tipos de celdas que se pueden elegir dependiendo de la potencia requerida.

Sin embargo, las celdas de combustible se clasifican preferentemente en función del electrolito utilizado. De acuerdo con esta clasificación, las celdas se construyen con distintos materiales y se caracterizan por un rango de temperatura de operación distinto, aunque presentan la misma reacción básica de oxidación de hidrógeno. La siguiente tabla incluye datos importantes sobre celdas de combustible disponibles.

Tabla 1.2. Tipos de celdas de combustible.

| Tipo de FC | Ion Móvil | Temp. de operación | Eficiencia | Aplicaciones |
|-------------------|----------------------------------|--------------------|------------|--|
| Alcalina | OH ⁻ | 50 – 200°C | 70% | Usada en vehículos espaciales |
| Carbonato fundido | (CO ₃) ⁻² | 650°C | >60% | Adecuada para sistemas CHP de media y alta potencia |
| Óxido sólido | O ⁻² | 500 – 1000°C | >70% | Adecuada para todos los niveles de potencia (baja, media y alta) |

(Fuente: Escobeno, 2006)

Nuestro objetivo de estudio son las celdas de óxido sólido, las cuales se presentan a continuación.

1.1.1.1. Celdas de Combustible de Óxido Sólido (SOFC)

Las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC), son dispositivos electroquímicos capaces de convertir directamente la energía química de un combustible en electricidad y calor. Comparada con la generación actual de energía, la tecnología de las celdas de combustible presenta la opción de reducir la dependencia del petróleo y evitar el impacto de la contaminación sobre el medio ambiente. En un proceso convencional (motor de combustión interna), la energía química del combustible es transformada en energía mecánica, térmica y finalmente en electricidad. La transformación de la energía química en mecánica está limitada por la eficiencia del ciclo de Carnot, mientras que en las celdas de combustible la transformación electroquímica permite obtener eficiencias potencialmente mayores, ya que no requiere de etapas intermedias. (Alvarado Flores, 2013)

Las celdas SOFC adicionalmente presentan las ventajas como alta eficiencia, la habilidad para utilizarse en temperaturas altas así como el reformado interno. Estas celdas también se pueden transportar en unidades móviles de potencia auxiliar. Las Celdas de combustible no producen emisiones de contaminantes. Aunque cuando se usan combustibles fósiles, como metano o gas natural, se produce CO₂ pero en cantidades mucho menores que con los motores convencionales. Su alta eficiencia hace que las cantidades emitidas de dióxido de carbono sean muy inferiores respecto a los sistemas de combustión interna; además, no emiten óxidos de nitrógeno. (Alvarado Flores, 2013)

La celda electroquímica está formada por tres elementos principales: ánodo, electrolito y cátodo. En el ánodo se oxida el combustible (p.ej. hidrógeno, metano, gas natural, etc.) y los electrones circulan a través de un circuito externo hacia el cátodo, donde son consumidos en el proceso de reducción de oxígeno. El tipo de iones transportados a través del electrolito depende del tipo de celda, siendo estos generados/consumidos en los electrodos durante los procesos redox correspondientes. Actualmente, las celdas SOFC se han desarrollado en dos tipos de diseño principalmente; planar y tubular. La configuración tubular está compuesta de tubos conectados en serie o en paralelo. Un diseño propuesto por Siemens-Westinghouse el cual proporciona elevada densidad de potencia, ha mejorado en

gran medida la conductividad electrónica y se espera utilizar para la producción automática. (Alvarado Flores, 2013)

El diseño planar está compuesto de placas rectangulares o circulares para facilitar el flujo de los reactivos, estos discos combinados en conjunto forman la celda. Los diseños planar y tubular se diferencian por las densidades de potencia que proporcionan. Por ejemplo, las celdas de diseño tubular presentan elevada resistencia eléctrica debido a la distancia que los electrones deben recorrer. Sin embargo, este diseño, proporciona largos periodos de operación (por arriba de 69,000 horas en un solo tubo). Por otra parte, el diseño planar se considera más efectivo, sin embargo, el modelo planar es costoso comparado con el diseño tubular. (Alvarado Flores, 2013)

Una consideración importante en ambos diseños planar y tubular es la reducir la temperatura de operación con el fin de reducir los costos de producción. Específicamente, para los diseños donde su temperatura oscila entre 850 y 1000 °C (temperatura alta), se puede reducir entre 750 y 850 °C (temperatura intermedia) o incluso entre 500 y 750 °C (temperatura baja). Al reducir la temperatura, se pueden utilizar materiales más económicos por ejemplo los interconectores metálicos. Sin embargo, al reducir la temperatura, se requiere utilizar un electrolito más delgado lo cual requiere de una fabricación especial.

Esto puede causar que la densidad de potencia se reduzca limitando el reformado interno de la celda. En la actualidad existen numerosos proyectos en Estados Unidos, Europa y Japón donde se plantea como objetivo una temperatura de trabajo de 400 °C, todo ello a raíz del desarrollo de configuraciones soportadas en metal y la tecnología de capa delgada para la fabricación del electrolito. (Alvarado Flores, 2013)

Sin embargo, algunos autores sugieren que temperaturas menores a 600 °C no son muy recomendables debido a que se requiere una temperatura mínima de operación. (Ivers-Tiffée, 2001)

Otras investigaciones están orientadas a las opciones de fabricación de las celdas SOFC realizando un análisis basado en la densidad de los componentes, así como una comparación de los costos en procesos selectos.

1.2. GENERALIDADES DEL PROCESO Y ELEMENTOS QUE INTERVIENEN EN LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

Cuando una corriente eléctrica pasa a través de un electrolito, las reacciones químicas tienen lugar en los contactos entre el circuito y la solución. Este proceso se llama electrólisis. La electrólisis se lleva a cabo en una celda electrolítica. La comprensión de los principios electroquímicos y los elementos que conforman la electrólisis es esencial para el desarrollo del modelo matemático para la optimización de la producción de hidrógeno. Algunos conceptos básicos se presentan a continuación.

1.3. ELECTRÓLISIS

La electrólisis es un proceso electroquímico en el que la energía eléctrica es la fuerza motriz de las reacciones químicas. Las sustancias se descomponen, haciendo pasar una corriente a través de ellos. La primera observación de este fenómeno se registró en 1789. Nicholson y Carlisle fueron los primeros que desarrollaron esta técnica de nuevo en 1800 y por el principio del siglo 20 ya había 400 unidades de electrólisis de agua industrial en uso, estas unidades se conocían como electrolizadores. (Kreuter & Hofmann, 1998)

Como se mencionó antes, el agua se descompone en hidrógeno y oxígeno, haciendo pasar una corriente en presencia de sustancias adecuadas, llamadas electrolitos. La corriente eléctrica provoca que los iones de hidrógeno cargados positivamente migren hacia el cátodo cargado negativamente, donde una reducción se lleva a cabo con el fin de formar átomos de hidrógeno. Los átomos formados entonces se combinan para formar moléculas de hidrógeno gaseosos (H_2). Por otra parte, el oxígeno se forma en el otro electrodo (el ánodo cargado positivamente). La reacción es de dos volúmenes de hidrógeno a un volumen de oxígeno. La parte más importante de la construcción de unidades de electrólisis es el uso de electrodos adecuados para evitar reacciones no deseadas, que producen impurezas en el gas de hidrógeno. Otro componente necesario de una unidad de este tipo es una membrana de separación que permite el paso de iones o electrones

y no de oxígeno, o átomos de hidrógeno. Esta membrana permite que los gases se mantengan separados a fin de evitar el riesgo de una mezcla explosiva formada en la unidad de electrólisis.

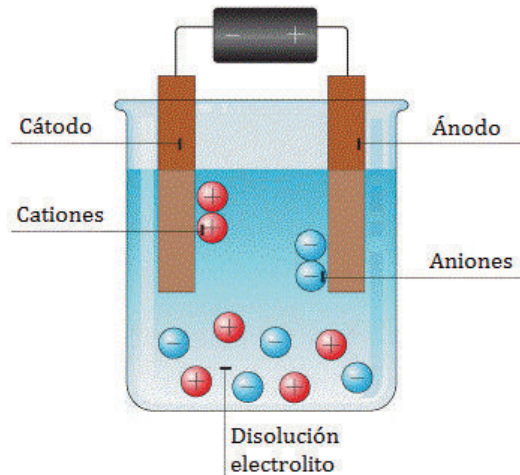


Figura 1.2. Electrólisis proceso.
(Fuente: Castaños, 2015)

En el descubrimiento inicial de la electrólisis, se utilizó una solución de agua ácida, pero hoy en día existe una tendencia hacia electrolitos alcalinos tales como hidróxido de potasio (KOH). Esta tecnología ofrece las ventajas de los materiales que son más baratos y menos susceptible a la corrosión en comparación con las requeridas para manejar los ácidos. Las instalaciones de electrólisis con presión normal o ligeramente elevada por lo general operan a temperatura electrolito de 70-90 °C, voltaje de la celda de 1.33-2.05 V y consumen 4-5 kWh / m³ de hidrógeno, que se obtiene con una pureza de 99.8% y más unidades de electrólisis de presión funcionan a 6-200 bar y no hay influencia significativa en el consumo de energía. Debido a su alto consumo de energía y también de la inversión necesaria para el proceso, sólo se utiliza el 4% de la producción mundial de hidrógeno. (Kreuter & Hofmann, 1998)

Hoy en día la investigación y el desarrollo de electrolizadores de alta eficiencia está floreciendo en muchas áreas. Una manera de mejorar la eficiencia unidades de electrólisis es mediante el aumento de la temperatura de proceso que reduce la tensión necesaria para la electrólisis del agua, pero también requiere materiales más caros. A pesar de que la energía total necesaria para la descomposición

electroquímica de agua disminuye sólo ligeramente al aumentar la temperatura, la parte reversible del requisito de energía, que se suministra como energía eléctrica, disminuye considerablemente. Por lo tanto una cantidad cada vez mayor de la energía total podría ser suministrada en forma de calor. A temperaturas elevadas (800-900 °C) el consumo de energía eléctrica es de aproximadamente sólo 3 kWh / m³ de hidrógeno. Hay que señalar que esta tecnología se encuentra todavía en la etapa de desarrollo.

La electrólisis es considerada como la forma más limpia para producir hidrógeno, cuando la electricidad requerida se deriva de fuentes de energía renovables. En los países con una gran cantidad de saltos de agua, la energía hidroeléctrica se puede utilizar como fuente de energía para la electrólisis del agua. Otras fuentes renovables que podrían ser usados para el suministro de unidades de electrólisis son solar, eólica y energía geotérmica. La energía fotovoltaica, en la que las células fotovoltaicas son también electrodos que se descomponen de agua a hidrógeno y gas de oxígeno podría ser utilizado para la producción de hidrógeno. Éstas tecnologías se podrían utilizar con el fin de almacenar energía en forma de hidrógeno, que puede ser transformado a la electricidad en las celdas de combustible, cuando la fuente natural de energía no está disponible. La producción de hidrógeno por electrólisis a partir de energías renovables tiene el menor impacto sobre el medio ambiente.

1.4. ESTRUCTURAS DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE

La Figura 2.1, muestra los materiales para las celdas de combustible. Para el modelo matemático es necesario describir las características y materiales para el ánodo, cátodo y electrolito que son los elementos que intervienen en la producción de hidrógeno en un electrolizador.

1.4.1. ÁNODO

El ánodo debe ser buen conductor eléctrico para que se produzca el transporte de los electrones a través de un circuito externo, desde el ánodo hacia el cátodo. Debe

ser estable en los ambientes reductores del combustible, y además, debe ser poroso para permitir el paso del gas reactivo hasta la triple frontera (fase electrolito + ánodo + gas), donde ocurre la reacción electro-catalítica. Al estar en contacto físico con el electrolito, debe ser compatible, desde el punto de vista químico, térmico y mecánico; además en la interfase la resistencia eléctrica debe ser muy baja para facilitar el transporte electrónico. Desde el punto de vista de compatibilidad térmica el ánodo y electrolito con frecuencia están formados por un compuesto (cermet Itria más níquel). Generalmente se emplea Níquel (Ni) en lugar de cobalto, platino y otros metales nobles, debido a su bajo costo.

También ha presentado gran interés el cermet tipo Co/ZrO_2 , ya que presenta afinidad al electrolito itria de zirconia (YSZ) y alta tolerancia a los sulfuros. Sin embargo, debido al elevado costo, el cobalto no suele ser de uso común. Igualmente se han investigado los cermets Ru/ZrO_2 estabilizados ya que presentan actividad electro-catalítica pero mayor resistencia a la sinterización. En la actualidad los estudios se centran en el análisis de óxidos conductores mixtos, que presenten buena conductividad eléctrica y alta actividad electro catalítica para favorecer los sitios de reacción a lo largo de la superficie de los electrodos para aumentar su eficiencia, como es el caso de: $\text{CeO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ y $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$. (Stambouli & Traversa, 2002)

Otro tipo de materiales interesantes son las cromitas, tal como el LSCM ($\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$). (Tao, 2003)

En general el ánodo debe de cumplir los siguientes requisitos:

1. Conductividad electrónica elevada aproximadamente 100 S/cm;
2. Conductividad iónica para permitir la oxidación del hidrógeno con iones O^{2-} en la superficie del catalizador;
3. Estabilidad química a bajas presiones parciales de oxígeno (10–20 bar) y con el resto de componentes de la celda;
4. Elevada actividad catalítica en la reacción de oxidación de hidrógeno;
5. Coeficientes de expansión térmica similares al del resto de componentes;
6. Evitar la deposición de carbón;
7. Triple frontera de fase suficientemente grande;

8. Estabilidad en medios reductores;
9. Puede ser lo suficientemente delgado para evitar pérdidas por transferencia de masa, pero lo suficientemente grueso para distribuir la corriente.

1.4.1.1. Materiales Anódicos a Base de Níquel

El níquel es el material anódico más común, esto se debe a su costo relativamente bajo y a que cumple con la mayoría de los requerimientos para el ánodo. Generalmente, el níquel se encuentra en concentraciones de 40 a 60 % con la finalidad de ser compatible con la expansión térmica del material YSZ. Además, para facilitar la transferencia de masa se recomienda que la porosidad sea entre 20 y 40 %. (Stambouli & Traversa, 2002)

A pesar de su popularidad, los ánodos de níquel se caracterizan por una serie de problemas. Por ejemplo, muestran baja compatibilidad con ciertos electrolitos y algunos combustibles. De hecho se ha demostrado que los ánodos de níquel exhiben posibles reacciones desfavorables con electrolitos de lantano. (Zhang X. , 2001).

En el caso del material LSGM, se han utilizado capas protectoras de CeO₂, GDC, o SDC. (Yokokawa, 2003)

Además los ánodos de níquel son difíciles de utilizar en metano y algunos otros hidrocarburos debido a la formación de fibras de carbono por encima de los 700 °C. (Gorte, 2009)

Entre los ánodos de níquel, el material Ni-O/YSZ es el más popular aunque se ha demostrado que se reduce la expansión térmica, se controla el crecimiento de grano y se aumenta el área de la triple frontera de fase. Investigaciones recientes han mostrado que con el ánodo Ni-O/SSZ se puede reducir el sobrepotencial y tener mayor estabilidad que el material Ni-O/YSZ cuando se trabaja con el combustible H₂/H₂O a 800 °C. (Ukai, Mizutani, & Kume, 2001)

Más importante, es la baja resistencia de transferencia de carga asociada a la actividad electro catalítica de Ni/YSZ. (Marina & Canfield , Solid State Ion., 2003) El cermet Ni/YSZ es uno de los ánodos con mayor aceptación, ya que el Ni y la YSZ

son esencialmente inmiscibles entre sí y no reaccionan en un amplio rango de temperaturas. Esto permite la preparación del compuesto NiO + YSZ mediante reacción en estado sólido y sinterizado convencional seguido de la reacción de reducción en H₂. El ánodo Ni/YSZ anteriormente se aplicaba en el electrolito por medio del siguiente proceso. La solución de polvos de Ni se deposita sobre el electrolito, seguido del crecimiento de la YSZ entorno a las partículas de Ni mediante la técnica de deposición de vapor electroquímico (DVE). Cabe resaltar que, la conductividad eléctrica de Ni/YSZ depende fuertemente de la cantidad de Ni. En el desarrollo de las celdas SOFC, la microestructura del ánodo, ha sido objeto de una intensa investigación para disminuir el sobrepotencial. (Marina & Canfield , Solid State Ion., 2003)

El sobrepotencial del cermet Ni/YSZ es dependiente en gran medida de la cantidad de Ni. El efecto del Ni sobre el sobrepotencial anódico se ha documentado ampliamente. (Huebner, 1999)

Como se puede notar el ánodo debe cumplir varios requerimientos para poder ser usado. El ánodo Ni/YSZ presenta las siguientes desventajas: pobre estabilidad de reducción, poca tolerancia al azufre, deposición de carbón cuando se utilizan combustibles de hidrocarburos (CH₄) y aglomeración de níquel (coalescencia de granos), después de una operación prolongada. Especialmente la baja tolerancia a la deposición de carbón, hace a este material inapropiado para su operación en presencia de combustibles hidrocarburos. En general, para resolver este problema se han desarrollado varios métodos. Por ejemplo se ha encontrado que manteniendo una temperatura de operación de hasta 750 °C, se puede reducir considerablemente la formación de estos depósitos. Otro material que ha demostrado aumentar la conductividad eléctrica e iónica, actividad catalítica, estabilidad térmica y reducción de la formación de carbón con metano como combustible es el ánodo Ni-O/GDC. (Marina & Bagger, Solid State Ion, 1999)

1.4.2. CÁTODO

En el cátodo se reduce el oxígeno a iones de oxígeno. Normalmente funciona como soporte durante la fabricación de celdas tubulares. En las celdas de combustible

tipo SOFC de bajas temperaturas, el cátodo frecuentemente limita la resistencia de la celda, debido a su elevado sobrepotencial: normalmente mucho mayor que el sobrepotencial del ánodo. Esto es producido por la elevada concentración de polarización y elevada energía de activación a baja temperatura. Algunos requerimientos que debe cumplir el cátodo son los siguientes: (Adler, 2003)

1. Alta conductividad eléctrica;
2. Compatibilidad química con el electrolito;
3. Debe ser delgado y poroso (suficientemente delgado para evitar la pérdida de la transferencia de masa pero suficientemente grueso para la distribución de la corriente);
4. Estable en medios oxidantes;
5. Triple frontera de fase suficientemente grande;
6. Catalizar la disociación del oxígeno;
7. Alta conductividad iónica;
8. Adhesión a la superficie del electrolito;
9. Coeficiente de expansión térmica similar a los otros componentes de la SOFC;
10. Fabricación relativamente simple;
11. Usar materiales relativamente baratos.

La eficiencia del cátodo depende directamente de la temperatura, (menos que el electrolito), del tamaño de grano, de la microestructura, así como del proceso de deposición. Actualmente, existe una gran variedad de materiales para utilizarse como cátodos en celdas de combustible tipo SOFC.

1.4.2.1. Materiales Catódicos a Base de Lantano (La)

Entre los materiales utilizados se encuentran el LSM ($\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($x \sim 0.8$)), el LSF ($\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_3$ ($x \sim 0.8$)), así como el SSC ($\text{Sm}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoO}_3$ ($x \sim 0.5$)); específicamente el LSM y el LSF. El LSM es el cátodo más popular para celdas SOFC de alta temperatura, debido a su estabilidad con los electrolitos de zirconia. Para este cátodo, la perovskita de LaMnO_3 es dopada con cationes en los sitios respectivos A y B. Generalmente, el sitio A es dopado con calcio (10-30 % mol) y estroncio (10-20 % mol). (Badwal & Fogger, 1997)

Se ha observado una disminución en la conductividad eléctrica, si las concentraciones de estroncio son demasiado bajas. Además, el LSM se ha mezclado con YSZ ((ZrO₂)_{1-x} (Y₂O₃)_x (x ~ 0.08 – 0.1)) para aumentar la triple frontera de fase y los sitios de reacción, y así, reducir significativamente la polarización del electrodo. El LSM también se ha mezclado con platino para incrementar los porcentajes de reducción de oxígeno. (Badwal & Foger, 1997)

Para el LSM y otros cátodos basados en lantano, la compatibilidad con los electrolitos de YSZ es particularmente importante, ya que el LSM reacciona con el YSZ a temperaturas cercanas a los 1300 °C. (Hart & Brandon, 2002)

Los electrolitos tipo YSZ, solo son compatibles con el LSM a temperaturas por debajo de los 1200 °C y con un contenido de estroncio menor al 30 %.

1.4.3. ELECTROLITO

En una SOFC, el electrolito es un óxido sólido que transporta la carga O⁻² separando las semireacciones de oxidación y reducción. En los diseños tipo planar de alta temperatura, el electrolito también puede funcionar como soporte durante la fabricación. Los electrolitos pueden ser clasificados de acuerdo al número de capas que lo constituyen. Cabe mencionar que un electrolito debe de cumplir ciertas funciones y requerimientos tales como: ser conductor iónico, aislante eléctrico, químicamente estable en altas temperaturas así como en ambientes de reducción y oxidación, inerte a los gases, no ser poroso, minimizar las pérdidas óhmicas, la expansión térmica debe ser compatible con los electrodos, y utilizar materiales no costosos. (Adler, 2003)

Tabla 1.3. Conductividad (S cm⁻¹) aproximada de diversos materiales para electrolitos.

| Temperatura | Electrolitos de Zirconia | | | | | | |
|-------------|--------------------------|----------|----------|----------|----------|-------------|--------------|
| | 600°C | 700°C | 800°C | 900°C | 1000°C | (600-800°C) | (800-1000°C) |
| YSZ | 2.82E-03 | 8.29E-03 | 2.00E-02 | 4.13E-02 | 7.64E-02 | 1.04E-02 | 4.59E-02 |
| SSZ | 2.51E-02 | 5.38E-02 | 1.00E-01 | 1.67E-01 | 2.58E-01 | 5.96E-02 | 1.75E-01 |
| CaSZ | 1.78E-04 | 8.69E-04 | 3.16E-03 | 9.23E-03 | 2.28E-02 | 1.40E-03 | 1.17E-02 |

(Fuente: Alvarado Flores, 2013)

Entre los materiales considerados, la zirconia es un material relativamente económico y es por mucho el más popular para los electrolitos de celdas SOFC.

Cabe resaltar que la temperatura de funcionamiento es muy importante para el rendimiento del electrolito. (Alvarado Flores, 2013)

Debido a la elevada conductividad iónica, en altas temperaturas, el espesor puede estar en el rango de 150-250 μm . La Tabla 2.1 presenta la conductividad aproximada para materiales de electrolitos seleccionados.

1.5. OPERACIÓN DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE

Las celdas de combustible se encuentran clasificadas dentro de las celdas galvánicas. Y al igual que en éstas, es necesario un par de electrodos para medir la fuerza electromotriz (fem) o potencial eléctrico que se genera, cuando se produce una reacción química.

En celdas de combustible, al igual que en otros dispositivos con electrodos, es posible describir muchas de sus propiedades con ayuda de la teoría termodinámica. Esto, siempre y cuando operen de forma reversible. Es decir, que trabajen sin ninguna pérdida de energía, ocasionada por alguna oposición o restricción.

En la práctica, es extremadamente difícil lograr que una celda de combustible opere reversiblemente. Esto se debe, a que internamente, la corriente encuentra varias restricciones o “resistencias” a su paso. Estas resistencias le producen pérdidas o irreversibilidades al potencial de salida, por lo tanto, es necesario analizar las causas que las originan.

2. ECUACIONES FUNDAMENTALES PARA PLANTEAR UN MODELO MATEMÁTICO PARA UNA CELDA DE COMBUSTIBLE

2.1. LEY DE FARADAY DE LA ELECTRÓLISIS

En 1833, el científico Inglés, Michael Faraday, desarrolló las leyes de la electrólisis de Faraday. La primera ley y la segunda ley de Faraday de la electrólisis indican que la cantidad de un material depositado sobre un electrodo es proporcional a la cantidad de electricidad usada, es decir, la cantidad de energía eléctrica es proporcional a su equivalente electroquímico (o peso equivalente químico). La carga catódica total utilizado en la deposición, Q (C), es el producto del número de moles-gramo del metal depositado, m , el número de electrones que participan en la reducción, n , el número de Avogadro, N_A , (número de átomos en una mol), y la carga eléctrica por electrón, Q_e (C). (Lou, 2006)

Por lo tanto, la ecuación que relaciona la corriente con la producción de masa de una sustancia, se muestra en la ecuación (3) a continuación.

$$Q = mnN_AQ_e \quad (\text{Ec. 3})$$

El producto de los dos últimos términos de la ecuación (3) es la constante de Faraday, F (C/mol). Por lo tanto, el número de moles de la sustancia reducida, se puede obtener como se muestra en la ecuación (4) a continuación.

$$m = \frac{Q}{nF} \quad (\text{Ec. 4})$$

La constante de Faraday se puede obtener dividiendo el número de Avogadro, o el número de electrones por mol, por el número de electrones por coulomb, es decir, la constante de Faraday es 96485.3399 (C/mol). (Lou, 2006)

Por otro lado, la carga total utilizado en la deposición se puede obtener como el producto de la corriente, I (A), y el tiempo de deposición, t (s). (Lou, 2006)

$$Q = \int I dt \quad (\text{Ec. 5})$$

El hidrógeno presenta un peso atómico de 1.0078×10^{-3} (kg/mol), y el número de electrones que participan en la reducción es 1. (Aguilar, 2015)

Reemplazando los valores de n y la ecuación (5) en la ecuación (3) se obtiene la masa depositada, m (kg), como se muestra en la Ecuación (6) a continuación.

$$m = 1.0446 \times 10^{-8} \int I dt \quad (\text{Ec. 6})$$

2.2. VOLTAJE NECESARIO PARA UNA CELDA DE COMBUSTIBLE

$$V_S = E_{Nernst} - n_{act} - n_{Ohm} - n_{Con} \quad (\text{Ec. 7})$$

En la ecuación anterior, E_{Nernst} es el potencial termodinámico de la celda y representa la tensión reversible; n_{act} es la caída de tensión debido a la activación del ánodo y el cátodo (también conocido como sobrepotencial de activación), una medida de la caída de tensión asociada con los electrodos; n_{Ohm} es la caída óhmica de tensión (también conocido como sobrepotencial óhmico), una medida de la caída de tensión óhmica resultante de las resistencias de la conducción de protones a través del electrolito sólido y los electrones a través de su trayectoria; y n_{con} representa la caída de tensión resultante de la reducción en la concentración de los gases reactivos o, alternativamente, por el transporte de masa de oxígeno y el hidrógeno (también conocido como sobretensión de concentración). Hay otra caída de tensión asociada a las corrientes internas (Corrêa, 2001). Esta caída de tensión se considera en el modelo utilizando una densidad de corriente fija incluso en funcionamiento en vacío. El primer término de la ecuación (3) representa la tensión de circuito abierto (sin carga), mientras que los tres últimos términos representan reducciones en esta tensión para suministrar la tensión útil a través de los electrodos de la celda, para una determinada corriente operación. Cada uno de los términos de la ecuación (7) se discute y modelada por separado. La ecuación debe considerar el comportamiento en estado estacionario y en estado transitorio de la celda de combustible

2.3. ESTADO ESTACIONARIO

El potencial eléctrico, medido entre los electrodos o terminales de una celda, está vinculado con la corriente que fluye a través de un circuito externo de carga. Si este flujo o demanda permanece constante a lo largo del tiempo, se dice que la celda opera en estado estacionario.

2.3.1. POTENCIAL REVERSIBLE DE NERNST

Existen procesos químicos que de forma natural o espontánea se desplazan hacia una condición de equilibrio (aunque lo pueden hacer con demasiada lentitud). En esta condición, la velocidad de reacción en ambos sentidos es la misma.

El aumento de entropía en estos procesos indica que el proceso avanza o tiende hacia el equilibrio. Esto, de acuerdo con lo establecido por la segunda ley de la termodinámica.

Si a temperatura y presión constantes, un proceso espontáneo se desplaza hacia un estado en el cual la energía de Gibbs (ΔG) disminuye, este proceso puede tratarse de la formación de un compuesto, a partir de sus elementos en condiciones estándar.

Entonces la energía de Gibbs que acompaña la formación del compuesto se denomina energía estándar de Gibbs de formación (ΔG_f)

Para calcular el cambio de la energía estándar de Gibbs, de cualquier reacción o formación de un compuesto, se deben sumar las energías de formación de todos los productos y restar la suma de las energías de Gibbs de formación de todos los reactivos. Es decir:

$$\Delta G_f = \sum \Delta G_{f(\text{productos})} - \sum \Delta G_{f(\text{reactivos})} \quad (\text{Ec. 8})$$

Con ayuda de la ecuación (8) es posible determinar la energía estándar de Gibbs de un compuesto. (Escobeno, 2006)

Debido a que la reacción química que se produce en la electrólisis implica el paso de electrones a través de un circuito externo de carga, entonces, el trabajo eléctrico (W_{elec}) asociado, es igual a la disminución en la energía de Gibbs. (Escobeno, 2006) Es decir:

$$W_{elec} = -\Delta G_f \quad (\text{Ec. 9})$$

Este trabajo eléctrico es el que se realiza al mover z electrones desde un electrodo, hasta otro, y está asociado con la constante de Faraday (F) y el potencial de la celda (V). Por lo tanto:

$$W_{elec} = z \cdot F \cdot E \quad (\text{Ec. 10})$$

A partir de deducciones hechas con base en los argumentos termodinámicos propuestos por Van't Hoff. Se establece que para una reacción química de la forma:



El cambio en la energía de Gibbs por a moles del reactivo A que reaccionan con b moles del reactivo B, y que producen m moles de M, se puede expresar como: (Escobeno, 2006)

$$\Delta G = \Delta G_f - R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{a_A^a \cdot a_B^b}{a_M^m}\right) \quad (\text{Ec. 12})$$

En donde, a_A , a_B , a_M representan las actividades de los reactivos y del producto, respectivamente. Es decir:

$$\Delta G = \Delta G_f - R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{a_{H_2} \cdot a_{O_2}^{1/2}}{a_{H_2O}}\right) \quad (\text{Ec. 13})$$

Sin embargo, ya que los reactivos se encuentran en fase gaseosa, y que se puede suponer un comportamiento ideal, las actividades se pueden relacionar con sus presiones parciales, donde P representa la presión estándar. Por lo tanto, el cambio de energía de Gibbs se puede denotar como:

$$\Delta G = \Delta G_f - R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}}\right) \quad (\text{Ec. 14})$$

En donde: R representa la constante universal de los gases, T representa la temperatura de la celda, P representan las presiones parciales del combustible, oxidante y producto, respectivamente.

Debido a que nuestro interés se centra en el potencial de la celda E, solo basta con sustituir la ecuación (10) en la ecuación (14). De esta forma se obtiene que:

$$E_{Ernest} = -\frac{\Delta G_f}{z \cdot F} + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}}\right) \quad (\text{Ec. 15})$$

La ecuación (15) es conocida como Ecuación de Nernst y al potencial de celda, también se le denomina Potencial de Nernst.

El potencial en condiciones estándar es el primer factor de la ecuación (15) E_o, necesariamente sufre variaciones con respecto del cambio de temperatura de la celda (E_T). Por lo tanto, la ecuación (16) incluye una ligera modificación. (Berger, 1968)

$$E_{Ernest} = E_o + E_T + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}}\right) \quad (\text{Ec. 16})$$

En donde E_o representa el potencial de celda en condiciones estándar, y E_T representa el potencial producido por la variación de la temperatura en la celda.

A partir de teoría termodinámica se puede establecer que:

$$\Delta G_f = \Delta H_f - T_o \cdot \Delta S_f \quad (\text{Ec. 17})$$

En donde: ΔH_f representa el cambio de entalpía estándar de formación del compuesto y ΔS_f es el cambio de entropía de formación en estado estándar a una temperatura estándar T_o.

Las magnitudes de ΔH_f y ΔS_f, para una reacción, son insensibles a la temperatura. Esto, debido a que las entalpías y entropías de los reactivos y productos se incrementan de igual forma con respecto al incremento de la temperatura. Por lo tanto, su diferencia permanece casi idéntica. Entonces, se puede decir que ΔH_f y ΔS_f son aproximaciones razonables a temperaturas diferentes de la estándar.

Entonces se puede establecer la siguiente ecuación:

$$\Delta G_f = (T - T_o) \cdot \Delta S_f \quad (\text{Ec. 18})$$

De forma similar de la ecuación (18), se establece que:

$$-z \cdot F \cdot E_T = (T - T_o) \cdot \Delta S_f \quad (\text{Ec. 19})$$

Una vez hallado este término (que incluye el efecto de la variación de la temperatura de la celda), se puede definir el potencial reversible total. Así, sustituyendo la ecuación (19) en la ecuación (16), se obtiene:

$$E_{Ernest} = E_o - \frac{(T-T_o) \cdot \Delta S_f}{z \cdot F} + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}}\right) \quad (\text{Ec. 20})$$

En el caso de que el producto H₂O se encuentre en su fase líquida, es válida la suposición de que tanto su actividad (H₂O), y por lo tanto su presión parcial P_{H₂O}, sean iguales a la unidad.

$$E_{Ernest} = E_o - \frac{(T-T_o) \cdot \Delta S_f}{z \cdot F} + R \cdot T \cdot \left(\ln(P_{H_2}) + \frac{1}{2} \ln(P_{O_2})\right) \quad (\text{Ec. 21})$$

2.3.2. SOBREPOTENCIAL DE ACTIVACIÓN

Los electrodos de una celda de combustible están separados entre sí por medio de un electrolito sólido. A la unión o contacto que se forma entre cada electrodo y electrolito, se le conoce como interfase electrodo-electrolito.

Debido a que cada uno de los electrodos está hecho a base de un material metálico (por el cual circula libremente un flujo de electrones) y que el electrolito está formado por un polímero conductor de protones, se presenta una separación y acumulación de cargas en ambos lados de cada interfase. Lo que origina un fenómeno denominado: doble capa de carga o capacitancia de doble capa, que se analiza con detalle posteriormente.

Una celda contiene dos electrodos con una capa catalítica, y se forma un mismo número de interfases (electrodo-electrolito y electrolito-electrodo), en donde

ocurren precisamente las reacciones electroquímicas. Por lo tanto, es necesario comprender los mecanismos que ahí se llevan a cabo.

Las reacciones que ahí se producen, implican la transferencia de electrones entre la superficie del electrodo y las partículas situadas en el lado del electrolito. Este proceso es conocido como: transferencia de carga. (Bockris, J.O'M., Reddy, A.K.N.,, 1980)

Por ejemplo, si las partículas son iones y estos aceptan o ceden electrones al electrodo en la reacción, este intercambio de partículas modifica la valencia. Y se produce un flujo de corriente.

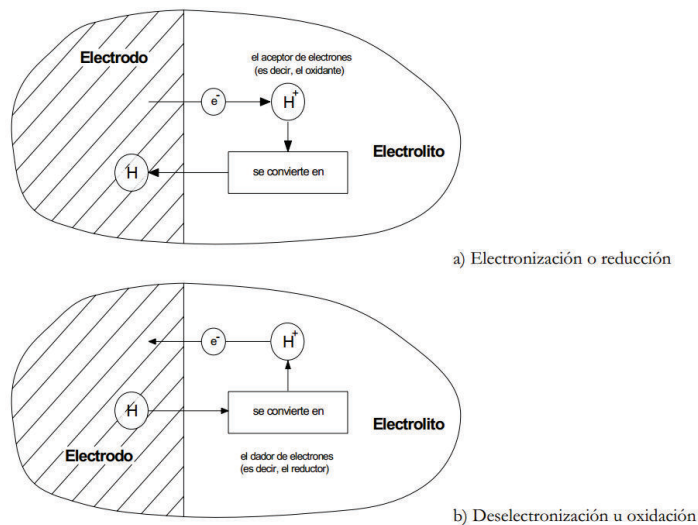


Figura 2.1. Transferencia de carga en una interfase.
(Fuente: Alvarado Flores, 2013)

Si un ión cede su electrón al electrodo, es decir, si se produce una transferencia de electrones, entonces, su estado de valencia aumenta en uno, es decir, el ión se oxida o se deselectioniza. Si por el contrario, el ión acepta un electrón del electrodo, entonces su estado de valencia disminuye en uno, es decir el ión se reduce o se electroniza.

La transformación química de unas especies en otras está asociada a la transferencia de electrones a través de una interfase. El mecanismo de transferencia es aquel en el cual, un electrón puede saltar entre el electrodo y una

partícula en el electrolito, o bien, el electrón puede esperar a que la partícula (protón) se mueva a través de la interfase, antes de saltar.

Si un electrón se mueve desde la superficie del electrodo hacia las partículas del lado del electrolito, o si un protón se mueve desde las partículas del electrolito hasta el electrodo, la corriente que se produce fluye en el mismo sentido.

En este movimiento, si un protón (ion positivo) se desplaza desde el lado del electrolito y pasa a través de la doble capa, hasta llegar a la superficie del electrodo, entonces, en algún punto de su recorrido se produce la transferencia de carga.

El avance de la carga que se desplaza se puede representar mediante el siguiente gráfico. Se observa que a medida que se mueve el ion, cambia su energía potencial. Por lo tanto, el ión debe recibir una determinada cantidad de energía de activación para que se pueda realizar la transferencia de carga.

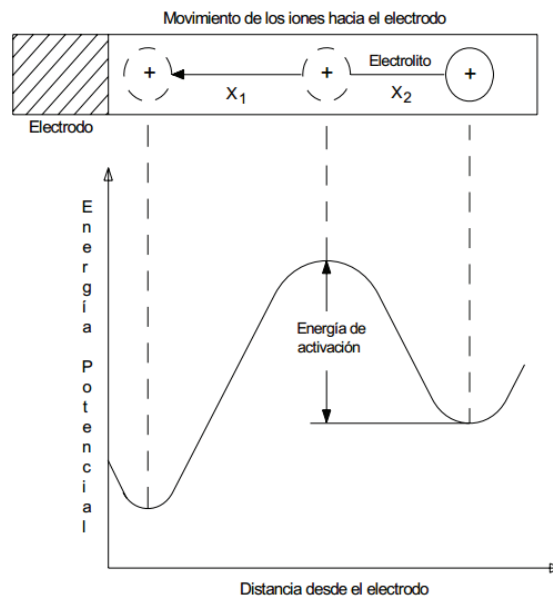


Figura 2.2. Perfil energía potencial – distancia.
(Fuente: Alvarado Flores, 2013)

El punto específico (situado entre un estado inicial y uno final) a lo largo de la trayectoria, en donde ocurre la transferencia de carga, se denomina coeficiente de transferencia de carga y se denota por α .

De acuerdo con lo establecido por Butler & Volmer, el flujo de corriente asociado a la transferencia de carga (Berger, 1968). Se puede expresar como:

$$\vec{j} = z \cdot F \cdot A \cdot \vec{k}_{CR} e^{-(1-\alpha)z \cdot F \cdot \Delta\phi / RT} \quad (\text{Ec. 22})$$

$$\vec{j} = z \cdot F \cdot A \cdot \vec{k}_{CP} e^{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \Delta\phi / RT} \quad (\text{Ec. 23})$$

En donde: \vec{j} representa la corriente de electronización a lo largo de toda el área superficial del electrodo, también denominada corriente de electrolización; \vec{j} representa la corriente de deselectionización; z representa el número de electrones implicados en la reacción; F representa la constante de Faraday; A representa el área superficial del electrodo; \vec{k} representa una constante de velocidad asociada al mecanismo de transferencia, es decir, indica la frecuencia de salto de los iones que logran remontar la cresta de activación y consiguen rebasar esa especie de barrera o resistencia; CR y CP representan las concentraciones de las especies involucradas en la reacción; α representa el coeficiente de transferencia de carga; $\Delta \phi$ representa un potencial asociado a la energía de activación.

En condiciones de equilibrio, las reacciones de electronización y deselectionización se producen a la misma velocidad. Y debido a que las corrientes asociadas a ellas son de igual magnitud, no existe corriente resultante alguna. Es decir:

$$j_o = \vec{j} = \vec{j} \quad (\text{Ec. 24})$$

En condiciones de equilibrio, la corriente de electronización y deselectionización producidas pueden representarse mediante el mismo término o parámetro. Este parámetro se denomina: densidad de corriente de intercambio j_o .

Ésta densidad de corriente j_o , refleja propiedades de mecanismo y velocidad de reacción (cinética) en las interfases. Por lo tanto, varía de una reacción a otra y de un material de electrodo a otro (en varios órdenes de magnitud).

Este parámetro j_o no puede ser medido, porque los instrumentos de precisión para medir corrientes se basan en los efectos producidos por un flujo neto de electrones. Y en condiciones de equilibrio, no existe tal flujo resultante. Sin embargo, es posible determinarlo a través de un método que se explicará más adelante.

Hasta este momento, solo se ha analizado el comportamiento de las interfases cuando se encuentran en condiciones de equilibrio. Pero, el interés en una celda de combustible se centra en la posibilidad de obtener una corriente adecuada, para poder desarrollar trabajo sobre un circuito externo de carga (o simplemente carga). Entonces, es necesario analizar ahora el comportamiento de las interfases cuando se produce una densidad de corriente resultante que pueda suministrarse a la carga.

Si se aplica una carga entre los electrodos de la celda, se produce un flujo de electrones a través de ella. Esta densidad de corriente es el resultado de las transformaciones químicas producidas y de un desequilibrio en las interfases.

Esta densidad de corriente resultante j , está dada por la diferencia provocada entre la corriente de deselectronización \vec{j} y la corriente de electronización \vec{j} , en condiciones fuera del equilibrio. Es decir:

$$j = \vec{j} - \vec{j} \quad (\text{Ec. 25})$$

En la que $\Delta\phi$ es el potencial en condiciones de no equilibrio a través de la interfase correspondiente a la densidad de corriente j . Por lo tanto, se puede decir que, cuando una interfase se aleja del equilibrio, existe una diferencia entre $\Delta\phi$ y $\Delta\phi_e$ que puede expresarse como:

$$\Delta\phi - \Delta\phi_e = \eta_{act} \quad (\text{Ec. 26})$$

En donde: η_{act} representa la desviación del potencial a partir de condiciones de equilibrio.

Aplicando esta consideración se tiene la siguiente ecuación:

$$\vec{j} = \left\{ zFA\vec{k}_{CP} e^{\alpha zF \frac{\Delta\phi}{RT}} \right\} e^{\alpha zF \frac{\eta_{act}}{RT}} - \left\{ zFA\vec{k}_{CR} e^{-(1-\alpha)zF \frac{\Delta\phi}{RT}} \right\} e^{-(1-\alpha)zF \frac{\eta_{act}}{RT}} \quad (\text{Ec. 27})$$

Aplicando la ecuación (24), finalmente se tiene:

$$\vec{j} = j_o e^{\alpha zF \frac{\eta_{act}}{RT}} - j_o e^{-(1-\alpha)zF \frac{\eta_{act}}{RT}} \quad (\text{Ec. 28})$$

La ecuación obtenida, es una ecuación fundamental en la electrólisis. Se le denomina Ecuación de Butler-Volmer, por ser estos autores quienes la plantearon con sus trabajos. La ecuación (28) está compuesta por dos términos, uno que corresponde a la corriente de deselectronización \vec{j} y otro a la corriente de electronización \vec{j} . Al aumentar la magnitud del sobrepotencial η_{act} , la densidad de corriente de electronización disminuye y la densidad de corriente de deselectronización aumenta.

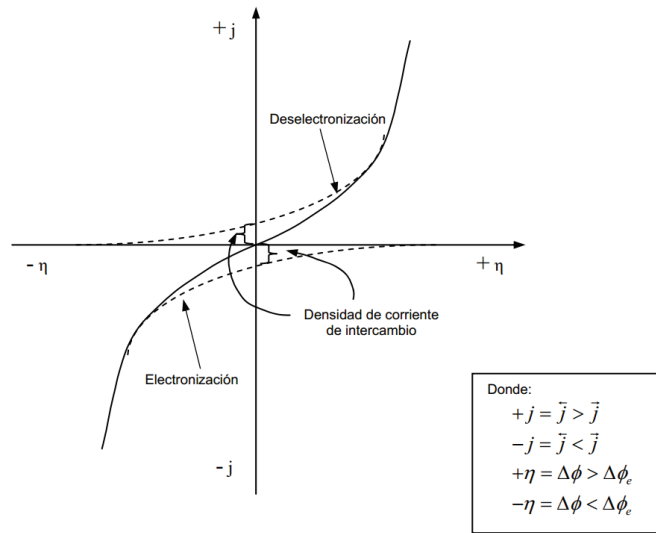


Figura 2.3. Variación de j con respecto de η_{act} .
(Fuente: Escobeno, 2006)

De la figura 2.4, se puede observar que a medida que el sobrepotencial η_{act} se hace lo suficientemente grande, $\vec{j} \gg \vec{j}$ y la densidad de corriente \vec{j} se hace muy pequeña y su aportación es mínima, entonces se puede despreciar de esta relación. De aquí que la aproximación para la ecuación (28) a sobrepotenciales altos se pueda expresar como:

$$\vec{j} = j_o e^{\alpha z F \frac{\eta_{act}}{RT}} \quad (\text{Ec. 29})$$

En la siguiente tabla se indican los errores producidos al utilizar la ecuación (29) en lugar de utilizar la ecuación (28), como una función del sobrepotencial η_{act} .

Tabla 2.1. Aproximación para sobrepotenciales altos de la ecuación de Butler-Volmer $\alpha=0.5$.

| $\eta_{act}[V]$ | $j_o e^{\frac{\alpha z F \eta_{act}}{RT}}$ | $j_o e^{\frac{\alpha z F \eta_{act}}{RT}} - j_o e^{-(1-\alpha)zF\frac{\eta_{act}}{RT}}$ | Error |
|-----------------|--|---|----------|
| 0 | 0.0650 | 0 | ∞ |
| 0.001 | 0.0672 | 0.0049 | 1256 |
| 0.010 | 0.0917 | 0.0490 | 87 |
| 0.020 | 0.1294 | 0.1014 | 27 |
| 0.030 | 0.1827 | 0.1643 | 11 |
| 0.050 | 0.3639 | 0.3560 | 2 |
| 0.100 | 2.0000 | 2.0000 | 0 |
| 0.200 | 63.900 | 63.900 | 0 |

(Fuente: Escobeno, 2006)

Este análisis demuestra que el porcentaje de error relativo es nulo para sobrepotenciales mayores de 0.1 V, por lo cual, es válido el uso de la aproximación establecida mediante la ecuación (29). Ahora bien, para describir el sobrepotencial requerido en la activación, es necesario reacomodar dicha ecuación en términos de η_{act} . Por lo tanto, se tiene que:

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha z F} \ln(j) - \frac{RT}{\alpha z F} \ln(j_o) \quad (\text{Ec. 30})$$

$$\eta_{act} = \frac{2.3 RT}{\alpha z F} \log(j) - \frac{2.3 RT}{\alpha z F} \log(j_o) \quad (\text{Ec. 31})$$

$$\eta_{act} = \frac{2.3 RT}{\alpha z F} \log\left(\frac{j}{j_o}\right) \quad (\text{Ec. 32})$$

Esta ecuación es conocida como la Ecuación de Tafel.

El sobrepotencial descrito por la ecuación (32) indica que, para que se lleve a cabo la activación, se requiere una energía asociada con el proceso de transferencia de carga. Ya que el potencial asociado se toma de la misma celda, entonces, se resta del potencial reversible. Es decir, este sobrepotencial produce pérdidas al potencial de Nernst.

Los valores de los parámetros de la ecuación (32) son la constante universal de los gases R igual a 8.3144 [J/K mol]), T es la temperatura de operación absoluta en grados Kelvin, α es el coeficiente de transferencia de carga 0.5 (Aguilar, 2015), z es el número de electrones que es 4. (Aguilar, 2015)

Las propiedades del mecanismo y velocidad de reacción en las interfaces j_0 es igual a 3500 A/m^2 . La densidad de corriente en el electrodo, se muestra en la ecuación (33) a continuación.

$$j = \frac{i}{A} \quad (\text{Ec. 33})$$

2.3.3. SOBREPOTENCIAL DE CONCENTRACIÓN

En las celdas de combustible se presentan fenómenos de transferencia de masa. En el estudio de la difusión por transporte de masa se puede aplicar la primera Ley de Fick. (Treybal, 1988)

La “película de Nernst o Nernstiana”, permite hacer una aproximación a la ley de Fick, pues se asume que la superficie del electrodo está cubierta por una capa fronteriza que se comporta como una película inactiva uniforme. En esta película, no existe transferencia por movimiento volumétrico convectivo interno, mientras que en el exterior la convección es suficientemente adecuada para mantener una concentración uniforme. (Escobeno, 2006)

En el estudio de la difusión por transporte de masa se puede establecer la siguiente relación:

$$\dot{n}_1 = -D_i \nabla c_i \quad (\text{Ec. 34})$$

En donde \dot{n}_1 representa el flujo de especies, cuyas unidades son masa sobre área y tiempo $\text{kg/m}^2\text{s}$, D_i representa la difusividad o coeficiente de difusión y ∇c_i representa el gradiente de concentración.

El tratamiento preciso de los efectos por transporte de masa a veces resulta complicado, sin embargo en muchos trabajos sobre celdas de combustible se aplican diversas aproximaciones y simplificaciones que son lo suficientemente adecuadas, para su empleo.

Una aproximación muy utilizada es aquella que aplica el concepto de “película de Nernst o Nernstiana”. La cual asume que la superficie del electrodo está cubierta por una capa fronteriza que se comporta como una película inactiva uniforme. En esta película, no existe transferencia por movimiento volumétrico convectivo

interno, mientras que en el exterior la convección es suficientemente adecuada para mantener una concentración uniforme.

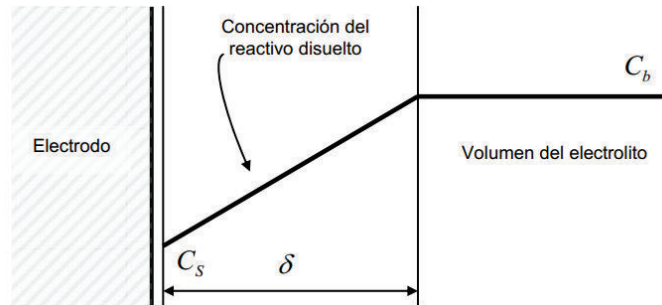


Figura 2.4. Capa de difusión sobre la superficie del electrodo.
(Fuente: Escobeno, 2006)

En estas condiciones, se puede considerar que la caída de la concentración de los reactivos es lineal (Corrêa, 2001). Por lo tanto, se puede simplificar la ecuación (34), como se muestra a continuación:

$$\dot{n} = D \frac{(c_b - c_s)}{\delta} \quad (\text{Ec. 35})$$

En donde: \dot{n} representa el flujo del reactivo, c_b representa la concentración de iones en el volumen del electrolito, c_s representa la concentración del reactivo en la superficie del electrodo, δ representa el espesor de la capa de difusión Nernstiana, D representa el coeficiente de difusión.

Al producirse una densidad de corriente, la conducción de protones a través de la membrana y el flujo de electrones en los electrodos son de igual magnitud. Por lo tanto:

$$\dot{n} = \frac{j}{z \cdot F} \quad (\text{Ec. 36})$$

En donde: j representa la densidad de corriente producida, z representa el número de electrones implicados en la reacción y F representa la constante de Faraday. Al sustituir la ecuación (35) en (36) y, se obtiene la siguiente ecuación:

$$j = z \cdot F \frac{(c_b - c_s)}{\delta} \quad (\text{Ec. 37})$$

Cuando una celda de combustible se encuentra en operación, se puede llegar a presentar una densidad de corriente máxima; la cual es alcanzada a medida que la reacción en la superficie sobrepasa en rapidez a la transferencia de masa, haciendo que la concentración en la superficie del electrodo descienda a cero.

En otras palabras, la densidad de corriente producida por la reacción no puede ser mantenida, ya que la concentración del reactivo es insuficiente. Debido a esto, se le denomina densidad de corriente máxima o límite. (Gottesfeld, 2001)

Ésta se puede expresar de la siguiente manera:

$$j_{max} = z \cdot F \cdot D \frac{(c_b)}{\delta} \quad (\text{Ec. 38})$$

De igual manera de acuerdo a Gottesfeld, el potencial en el volumen del electrolito se puede expresar como:

$$E = E_o - \frac{RT}{zF} \ln(c_b) \quad (\text{Ec. 39})$$

Mientras que el potencial en la superficie del electrodo se expresa como sigue:

$$E_s = E_o - \frac{RT}{zF} \ln(c_s) \quad (\text{Ec. 40})$$

Estos potenciales permiten determinar el sobrepotencial que se produce en una interfase, cuando existe un gradiente de concentración de reactivos. Este sobrepotencial resulta de la diferencia producida entre la concentración en el volumen y en la superficie. Es decir:

$$n_{con} = -(E - E_s) \quad (\text{Ec. 41})$$

Al sustituir la ecuación (39), (40) en la ecuación (41) se tiene:

$$n_{con} = - \left(E_o - \frac{RT}{zF} \ln(c_b) \right) + \left(E_o - \frac{RT}{zF} \ln(c_s) \right) \quad (\text{Ec. 42})$$

Y finalmente;

$$n_{con} = - \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{c_s}{c_b}\right) \quad (\text{Ec. 43})$$

Finalmente al sustituir la ecuación (39) y (40) en la ecuación (43) se tiene una ecuación en función de la densidad de corriente:

$$n_{con} = -\frac{RT}{zF} \ln\left(1 - \frac{j}{j_{m\acute{a}x}}\right) \quad (\text{Ec. 44})$$

Esta última ecuación permite describir el sobrepotencial generado por un gradiente de concentración en los reactivos, producido por el fenómeno de transporte de masa. Este sobrepotencial al igual que los anteriores, le produce pérdidas al potencial reversible.

2.3.4. SOBREPOTENCIAL ÓHMICO O RESISTENCIA TOTAL DE LA CELDA

Los electrodos de una celda están compuestos por material conductor recubierto de electrocatalizador. A través de los cuales, circula un flujo de electrones.

En un conductor ideal no existe oposición al flujo de electrones. Sin embargo, en un conductor real se presenta una pequeña oposición a dicho flujo, debido a las propiedades del material utilizado y a la temperatura en que se encuentra operando. Esta oposición o resistencia se puede denominar: resistencia eléctrica R_T . (Balkin, 2002)

Las propiedades del electrolito o membrana permiten la conducción o transporte de protones desde una interfase hasta otra.

La conducción de protones en la membrana se ve limitada por el contenido de agua en su interior y por su temperatura de operación. Esta limitación puede traducirse como una resistencia al flujo de protones a través de la membrana. Esta resistencia se llama resistencia protónica o también resistencia de la membrana R_m .

Es necesario tomar en cuenta que otros componentes que conforman una celda de combustible, como placas colectoras, capa de difusión, cables de conexión, etc., también presentan una resistencia, pero en este caso, al flujo de electrones a través de ellos. Según esta resistencia es la resistencia eléctrica de la celda. La cual, en algunas ocasiones puede tener una magnitud muy pequeña que puede

despreciarse, y en otras ocasiones puede llegar a tener una magnitud importante, que es considerada dentro del análisis de comportamiento.

Si se suma la resistencia eléctrica provocada por el paso de los electrones a través de los electrodos y la provocada por el paso de electrones a través de los componentes de celda, se puede definir una resistencia equivalente de la celda. (Balkin, 2002)

La resistencia total que actúa en la celda de combustible es la suma de la resistencia de la celda (R_c) que se relaciona con el sobrepotencial de activación y de la membrana que se relaciona con el sobrepotencial de concentración (R_m).

$$R_T = R_c + R_m \quad (\text{Ec. 45})$$

La caída de potencial o sobrepotencial de estas resistencias n_{ohm} , se puede describir a través de la ley de Ohm. Es decir:

$$n_{ohm} = i \cdot R_T \quad (\text{Ec. 46})$$

2.4. ESTADO TRANSITORIO

Cuando el flujo de corriente entre terminales de la celda presenta una perturbación, se genera una transición entre dos niveles distintos de corriente (durante un instante corto de tiempo).

Por lo cual, se dice que la celda opera en régimen transitorio.

2.4.1. CAPACITANCIA DE DOBLE CAPA

En las celdas de combustible se produce un fenómeno conocido como "capacitancia de doble capa". (Corrêa, 2001)

Este fenómeno es de extrema importancia para la comprensión de la dinámica de las celdas: siempre que dos materiales de diferente carga están en contacto hay una acumulación de carga en sus superficies o una transferencia de carga de una

a otra. La capa de carga en la interfaz electrodo-electrolito almacena cargas eléctricas y energía y, de esta manera, se comporta como un condensador eléctrico. Debido a los cambios de voltaje, la carga y la corriente asociada desaparecen si aumenta la tensión o aumenta si la tensión disminuye. Tal retraso afecta a los potenciales de activación y de concentración. Es importante señalar que el sobrepotencial óhmico no se ve afectada, ya que está relacionada linealmente con la corriente de la celda a través de la Ley de Ohm. Por lo tanto, un cambio en la corriente provoca un cambio inmediato en la caída de tensión óhmica.

La teoría de la doble capa está relacionada con la distribución de carga y con los potenciales eléctricos que surgen como consecuencia de la separación de cargas.

Cuando en una celda de combustible una de las fases es un metal y la otra es un electrolito, existen diversas posibilidades de distribución de cargas, las cuales corresponden a diferentes valores de potencial. (Bockris, J.O'M., Reddy, A.K.N.,, 1980)

En la interfase que se muestra en la figura 2.6, el electrodo (metal) está constituido por iones de la red cristalina y electrones libres. Cuando el electrodo se carga con un exceso de electrones, la “primera fila” del lado del electrolito es ocupada en gran parte por moléculas de agua. (Bockris, J.O'M., Reddy, A.K.N.,, 1980)

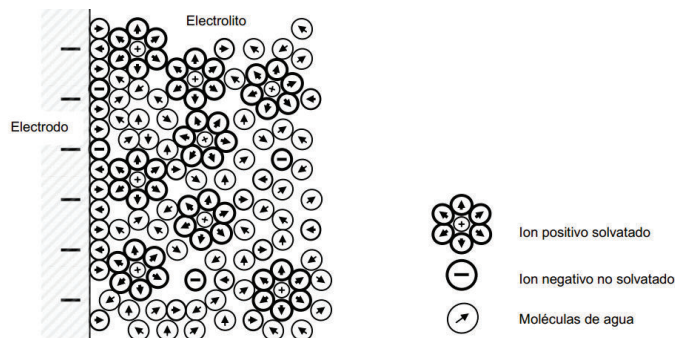


Figura 2.5. Representación esquemática de la estructura de la doble capa.
(Fuente: Escobeno, 2006)

El exceso de carga presente en el electrodo produce una orientación preferente de las moléculas de agua. Esta sección se denomina capa de hidratación del electrodo. En la cual, la orientación neta de los dipolos varía con la carga existente sobre el electrodo. La “segunda fila” está reservada, en su mayor parte, para los

iones solvatados. El lugar geométrico de los centros de estos iones recibe el nombre de plano exterior de Helmholtz. (Castellan, 1987)

Por encima de la primera fila de moléculas de agua y entre los iones solvatados, se encuentran otras moléculas de agua, débilmente enlazadas al electrodo, que forman una especie de capa de hidratación secundaria.

Cuando el exceso de carga en el plano exterior de Helmholtz (debido a los iones solvatados), es igual y de signo opuesto al exceso de electrones en el electrolito, entonces se tienen dos capas cargadas.

De ahí el término doble capa de carga (fenómeno similar al de un capacitor eléctrico).

Debido al fenómeno de doble capa, la transición desde un nivel de potencial hasta otro, es suave. Es decir, se reestablece lentamente con el paso del tiempo. (Larminie, 2003).

Al analizar un sistema electroquímico se presentan fenómenos que se pueden analizar al introducir un elemento no ideal al sistema conocido como elemento de fase constante o capacitancia doble. (Macdonald, 1984)

El ángulo de fase independiente de la frecuencia implica que la relación de la energía media almacenada para la energía disipada por ciclo es también independiente de la frecuencia. En los últimos años la independencia para el elemento de fase constante es la "respuesta dieléctrica universal". (Jonscher, 1977)

La respuesta dieléctrica expresada de la forma en que la parte imaginaria de la susceptibilidad dieléctrica, es proporcional a la frecuencia angular elevado a la $n-1$ ($n < 1$) para muchos materiales.

Entonces la capacitancia doble, para se puede describir mediante la siguiente ecuación:

$$C_{CE} = Y_0(w)^{n-1} \quad (\text{Ec. 47})$$

Los valores de los parámetros de la Ecuación (47) son constantes que depende la temperatura, Y_0 es la temperatura de operación absoluta en grados Kelvin, w es la

frecuencia angular del sistema rad/s, n es una constante que depende de la geometría y la naturaleza de la superficie del electrodo.

Cuando n es igual a 0, es un elemento puramente resistivo, cuando n es igual a 1, el electrodo se puede considerar como un elemento puramente capacitivo. (Raistrick, Ho, & Huggins, 1977)

Cuando n es igual a -1 es un elemento puramente inductivo y cuando es igual a 0.5 es un elemento de Warburg. (Bisquert, 1998)

En la celda de combustible se comporta como un elemento puramente capacitivo, entonces la capacitancia de la celda puede describirse de acuerdo a la ecuación (47), como se muestra a continuación. (Macdonald, 1984)

$$C_{CE} = Y_0 \quad (\text{Ec. 48})$$

2.5. ANÁLISIS DEL ELECTROLITO

El electrolito es un óxido sólido que lleva O^{2-} que separa las semirreacciones de oxidación y reducción, es decir, es un conductor iónico. La capa de electrolito de óxido sólido es uno de los componentes básicos en celdas de combustible que operan a una temperatura alta. Debido a su estabilidad térmica, alta conductividad iónica y una buena compatibilidad de dilatación térmica con los materiales de los electrodos, el material utilizado es la itria zirconia estabilizada (YSZ). (Alvarado Flores, 2013)

Los conductores iónicos son materiales en los cuales la conducción se debe a la difusión por saltos de iones portadores de carga. Estos portadores de carga son mucho más masivos que los electrones, por lo que tienen velocidades bajas. Sus conductividades características son, por tanto, más bajas que la de los metales. Al ser los átomos elementos constitutivos de la estructura del material, para moverse necesitan la existencia de posiciones vacantes en la matriz fija. Para que se dé un proceso de conducción iónica hay un número mínimo de posiciones accesibles para el movimiento de los átomos, en el que el portador pasa de

vacante en vacante para desplazarse. Estos saltos se activan térmicamente con dependencia con la temperatura del tipo Arrhenius. (Jonscher, 1977)

Para estudiar la dinámica de iones móviles dentro del sólido, se mide la respuesta del material a una excitación externa como puede ser la respuesta a un campo eléctrico. De las medidas de conductividad eléctrica se puede obtener la función de relajación del campo en el dominio de la frecuencia. La relación de la temperatura con la conductividad iónica de los electrolitos a base de óxido de circonio se analiza de acuerdo con la siguiente ecuación de Arrhenius lineal: (Jianghong & Ying, 2002)

$$\sigma_T = \frac{\sigma_0}{T} \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \quad (\text{Ec. 49})$$

Donde E es la energía de activación de conducción, σ_0 es una constante del material, k es la constante de disociación y T es la temperatura de operación.

El YSZ es un conductor de iones oxígeno con estructura de fluorita (CaF_2), en el que las vacantes de oxígeno se introducen por sustitución aliovalente (valencia diferente) de Zr por Y. (Cabero, 2012)

Caracterización estructural y de transporte de películas ultradelgadas de conductores iónicos.

La sustitución del zirconio (Zr) con estado de oxidación 4+ por el yodo (Y) con estado de oxidación 3+ produce una vacante de oxígeno (O), por cada dos átomos de Y. El Y se estabiliza en una estructura cúbica fluorita, en la que el O ocupa las posiciones tetraédricas de la celda unidad cúbica. Este material es tecnológicamente muy relevante para su uso en las celdas de combustible como electrolito.

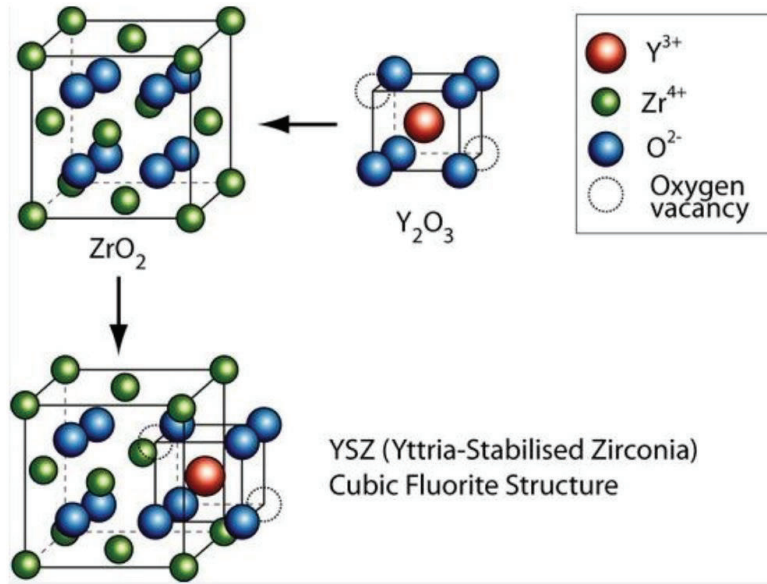


Figura 2.6. Esquema de la conducción iónica de YSZ.
(Fuente: Sarrassat, 2002)

La energía necesaria para la generación de defectos es diferente en la superficie o en las fronteras. En ellas se pueden acumular grandes cantidades de vacantes que rompen la neutralidad de carga por debajo de la longitud de Debye (distancia sobre la cual puede ocurrir una separación significativa de carga). (Cabero, 2012)

Esta acumulación provoca la creación de un campo eléctrico que limita su acumulación posterior o se apantalla por otras cargas móviles.

En el intervalo de temperaturas bajas las vacantes de oxígeno están asociados con los cationes para formar la energía de activación para la conducción, en este intervalo de temperaturas se puede describir como la suma de la energía de disociación, E_f , y la energía de migración, E_b . En el intervalo de temperatura más alta, por lo general se supone que todas las vacantes de oxígeno son libres y la energía de activación refleja sólo la energía de migración para las vacantes de oxígeno. Donde la energía de activación se expresa de acuerdo a la siguiente ecuación: (Ying, 2001)

$$E = E_f + E_b \cdot \tanh \left[\beta \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right) \right] \quad (\text{Ec. 50})$$

Los valores de los parámetros de la Ecuación (49) son parámetros ajustables, independientes de la temperatura. Para electrolitos a base de YZS el factor Ef es igual a 1.01 (eV), Eb, es igual a 0.29 (eV), β , es igual a 3278 (K) y Tf, es igual a 1328 (K), AT, es igual a 2 S/cm. (Aguilar, 2015), (Solier & Cachadina, 1993)

2.5.1. CAPACIDAD DE CONDUCCIÓN DEL ELECTROLITO

La dinámica del proceso de conducción iónica en el dominio del tiempo hace referencia a la función de relajación $\Phi(t)$ tal que, aplicado un vector desplazamiento constante a los electrodos de un material conductor iónico, el campo eléctrico en el interior del conductor iónico sufre un decaimiento proporcional a $\Phi(t)$. (León, 1997)

$$e^*(w) = e_{\infty} \left(1 - \int_0^{\infty} \left(-\frac{d\Phi}{dt} \right) e^{-j\omega t} dt \right) \quad (\text{Ec. 51})$$

Donde; $e^*(w)$ es el módulo eléctrico y e_{∞} representa el valor de su parte real a altas frecuencias. El módulo eléctrico se define como el inverso de la permitividad, y su utilización para describir el proceso de relajación se debe a que en los conductores iónicos, la función de relajación es la forma con que decae el campo eléctrico a vector desplazamiento constante.

Existe una forma más fácil de obtener el módulo eléctrico, a partir de los resultados experimentales en el dominio de la frecuencia, se puede calcular una expresión analítica para la distribución de tiempos de relajación asociada y posteriormente la función de relajación $\Phi(t)$. Este método tiene la ventaja de utilizar un número de parámetros muy reducido en comparación la ecuación (50), y permite, de esta manera, intentar analizar el posible significado físico de dichos parámetros.

El módulo eléctrico sugiere que la relajación de la conductividad pueda describirse haciendo uso de la función de relajación de Havriliak-Negami. (Jonscher, 1977)

Ésta función fue introducida por vez primera por Havriliak y Negami y se utiliza para describir muchas de las relajaciones dipolares observadas en dieléctricos. (Aguilar, 2015)

$$e^* = \frac{e_s - e_a}{\left[1 + \left(\frac{j\omega}{W_p}\right)^{1-a}\right]^b} + e_a \quad (\text{Ec. 52})$$

Los valores de los parámetros de la ecuación (51) son los siguientes: a es igual a 0.5, b es igual a 0.5, e_s es la permisividad estática dieléctrica 352.94×10^6 (F/m), e_a es la constante dieléctrica de alta frecuencia 176.47 (F/m), W_p es la frecuencia de pico de pérdida, que depende de la frecuencia de resonancia y representa la frecuencia con la que varían los picos de acuerdo a su ancho de pulso, ya que el YSZ tiene influencia directa sobre la frecuencia de resonancia y depende de la temperatura. (Aguilar, 2015)

En materiales dipolares en proceso de transición vitrio-cristalina, como en vidrios y muchos polímeros, y en el caso de la itria de zirconia, existen diferencias fundamentales entre las respuestas debajo y por encima de la temperatura de transición vítrea (T_g). Los picos de pérdida por la temperatura (T_g) son más amplios y su dependencia de la temperatura sigue típicamente la ley Vogel-Fulcher. (Jonscher, 1977)

$$W_p \propto \frac{1}{T - T_0} \quad (\text{Ec. 53})$$

Donde T_0 es cierta temperatura característica. Por encima de T_g los picos son más estrechos y la frecuencia de pico de pérdida sigue la dependencia de la temperatura de Arrhenius de acuerdo a la siguiente ecuación.

$$W_p = W_{p0} \cdot e^{-\left(\frac{E_d}{kT}\right)} \quad (\text{Ec. 54})$$

Donde, W_{p0} es la frecuencia de resonancia 1×10^6 Hz, E_d es la energía de activación dieléctrica 1.0748×10^{-20} [J] y k la constante de Boltzman 1.3806×10^{-23} (J/K). (Aguilar, 2015), (Jonscher, 1977)

2.5.2. RESISTENCIA EN EL ELECTROLITO

En una celda de combustible la conductividad eléctrica de la membrana en el electrolito, en la dirección longitudinal, se calcula utilizando la ecuación: (Sone, 1996), (Zhang X. , 2001)

$$\sigma_T = \frac{d}{Re \cdot A} \quad (\text{Ec. 55})$$

Donde d , es la distancia entre los electrodos de referencia, Re la resistencia en el electrolito Re en Ω , y A el área de la sección transversal del electrolito en cm^2 , respectivamente. Entonces la resistencia del electrolito es inversamente proporcional a la conductividad eléctrica del mismo.

2.5.3. CAPACITANCIA EN EL ELECTROLITO

La capacitancia del electrolito se puede determinar por la relación entre la ecuación de Havriliak-Negami e^* , la permitividad al vacío e_0 igual a 8.8542×10^{-12} F/m, d el espesor del electrolito en cm y A , el área transversal del electrolito en cm^2 como se muestra en la ecuación (54) a continuación: (Nielsen & Hjelm, 2014)

$$C_e = e^* e_0 \frac{A}{d} \quad (\text{Ec. 56})$$

3. CIRCUITO ELÉCTRICO EQUIVALENTE. TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS)

La espectroscopia de impedancias es una herramienta de diagnóstico de celdas de combustible muy útil, no es invasiva y puede indicar información sobre el estado de los elementos dentro de la célula de combustible (por ejemplo, la capacitancia de doble capa, la resistencia eléctrica del electrolito). Las celdas de combustible son sensibles a cualquier cambio dentro de la celda, por lo que es difícil determinar si los datos de la instrumentación dentro de la celda son debido al comportamiento de los elementos de la celda o debido a la presencia de perturbaciones de la instrumentación. La dificultad de analizar el interior de la celda de combustible, radica en la imposibilidad de colocar instrumentos de medición en su interior. La espectroscopia de impedancias evita este problema ya que no requiere instrumentación dentro de la celda y la amplitud de la perturbación por corriente alterna es baja. La espectroscopia de impedancias, como una sola técnica, es capaz de identificar varios modos de fallo. Esto hace que sea una herramienta versátil, en el momento de calcular o estimar los valores referentes a las impedancias del circuito. (Latham, 2001)

3.1. IMPEDANCIA

Un voltaje de corriente alterna $v(t)$ de una frecuencia conocida (ωt) se impone sobre un voltaje de corriente continua en una celda de combustible y se puede describir de acuerdo a la siguiente ecuación (Latham, 2001):

$$V(t) = V_{DC} + V_{AC} \cdot \sin(\omega t) \quad (\text{Ec. 57})$$

Ante esta excitación, el sistema responde con una señal de corriente de alterna, que se define en términos de la diferencia de fase (θ) entre el voltaje y la corriente medida $i(t)$. (Escobeno, 2006)

$$I(t) = I_{DC} + I_{AC} \cdot \sin(\omega t + \theta) \quad (\text{Ec. 58})$$

La impedancia del sistema en el dominio de la frecuencia $Z(w)$, está definida como la relación del voltaje aplicado en el dominio de la frecuencia $v(w)$ y la corriente medida en el dominio de la frecuencia $i(w)$, como se muestra en la siguiente ecuación: (Latham, 2001)

$$Z(w) = \frac{v(w)}{i(w)} \quad (\text{Ec. 59})$$

La impedancia en términos de un número complejo se expresa mediante la ecuación: (Latham, 2001)

$$Z(w) = \text{Re}(w) + \text{Im}g(w) \quad (\text{Ec. 60})$$

$$Z(w) = Z' + Z'' \quad (\text{Ec. 61})$$

La fase de impedancia φ se define como:

$$\varphi = \tan^{-1} \left(\frac{Z''}{Z'} \right) \quad (\text{Ec. 62})$$

El número complejo se representa sobre un sistema de coordenadas cartesianas, dibujando en el eje de la abscisa Z' y en el eje de las ordenadas Z'' (plano imaginario). El plano complejo o diagrama de Argand se muestra a continuación:

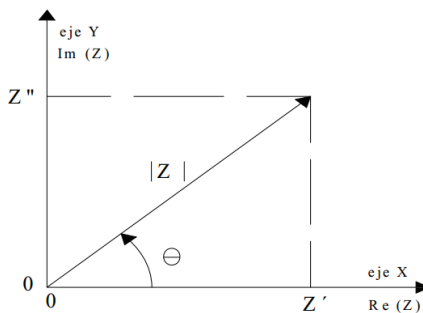


Figura 3.1. Representación de la impedancia Z en su representación rectangular y polar.
(Fuente: Escobeno, 2006)

La técnica espectroscopia de impedancias, permite interpretar los datos de impedancia mediante dos tipos de gráficos, conocidos como: Gráfico de Nyquist y gráfico de Bode. (Latham, 2001)

El primero es una descripción de los números complejos representados en el plano de Argand.

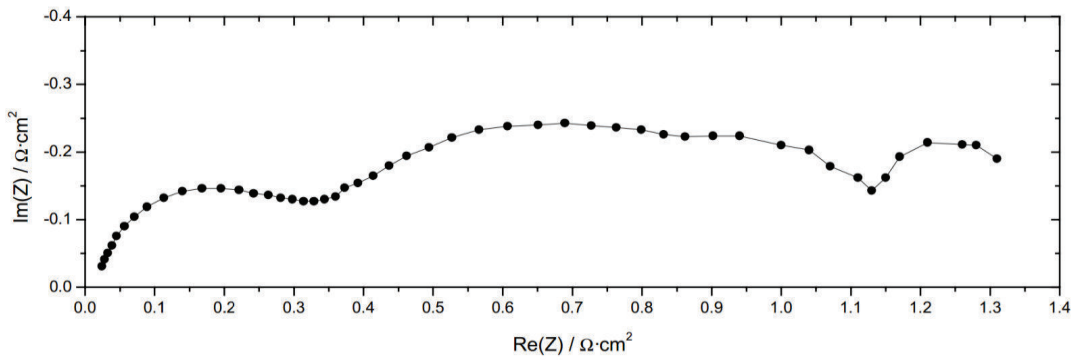


Figura 3.2. Representación Nyquist / Argand de un espectro de impedancia de una celda de combustible básica.
(Fuente: Latham, 2001)

Y el segundo expone dos tipos de gráficos para su análisis;

1) la gráfica de la magnitud de la impedancia en función de la frecuencia (la fase negativa de la impedancia (φ) en el eje Y, y la frecuencia logarítmica $\log_{10}(\omega)$ en el eje X) y;

2) el ángulo de fase en función de la frecuencia (la magnitud de la impedancia ($\log_{10} |Z(\omega)|$) en eje Y y la frecuencia logarítmica $\log_{10}(\omega)$ en el eje X).

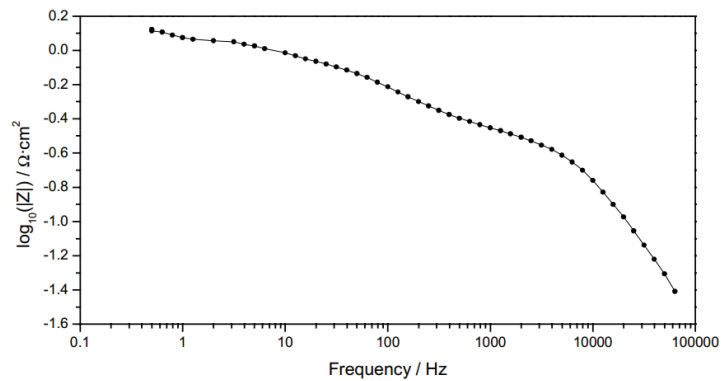


Figura 3.3. Representación Bode de un espectro de impedancia de una celda de combustible básica. Impedancia en función de la frecuencia.
(Fuente: Latham, 2001)

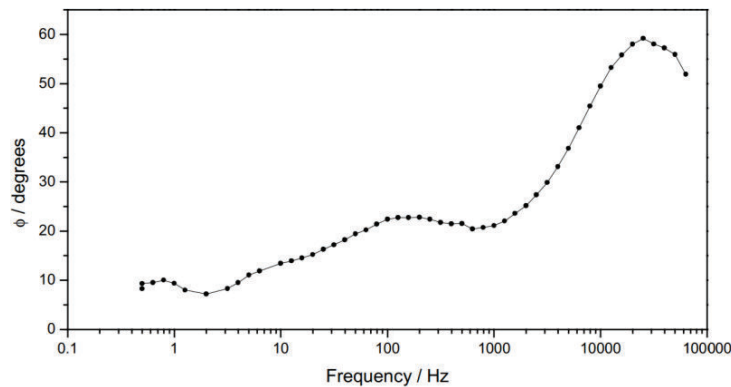


Figura 3.4. Representación Bode de un espectro de impedancia de una celda de combustible básica. Ángulo de fase en función de la frecuencia.
(Fuente: Latham, 2001)

Para visualizar de mejor manera las características presente en el sistema se utiliza el diagrama de Nyquist.

3.2. ELEMENTOS ELÉCTRICOS EN UN ESPECTRO DE IMPEDANCIA

La técnica de la Espectroscopia de Impedancias realiza analogías con espectros de impedancia, obtenidos a partir de un circuito eléctrico equivalente (CEE) que contiene elementos comunes, como resistores, inductores y capacitares. (Barsoukov & Ross, 2005)

3.2.1. CIRCUITO EQUIVALENTE

Los circuitos equivalentes se utilizan para modelar los datos de impedancia de corriente alterna. (Andrzej, 1999)

Un circuito equivalente es un circuito eléctrico con el mismo espectro de impedancia como el de datos experimentales. (Sluyters-Rehbach, 1994)

Los valores y la disposición de los elementos del circuito ideal representan las propiedades físicas o fenómenos de forma real considerando ciertas variables. Los cambios en los valores de los elementos del circuito pueden ayudar en la comprensión de la respuesta del sistema.

3.2.1.1. Resistencia en un Circuito Equivalente

La impedancia de una resistencia pura, donde R es la resistencia, se determina mediante la siguiente ecuación: (Latham, 2001)

$$Z_R = R \quad (\text{Ec. 63})$$

En el plano de Nyquist una resistencia pura aparece como un único punto en la parte real.

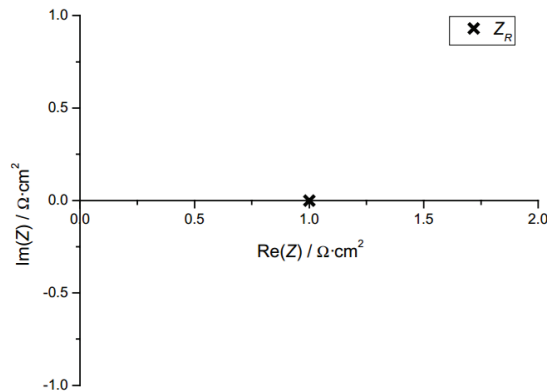


Figura 3.5. Representación de una impedancia puramente resistiva.
(Fuente: Latham, 2001)

Hay dos tipos principales de resistencias para el circuito equivalente en las celdas de combustible: la resistencia del electrolito y la resistencia de transferencia de carga. (Sluyters-Rehbach, 1994)

3.2.1.2. Capacitor

La impedancia de un condensador puro, se puede expresar mediante la siguiente ecuación (Latham, 2001):

$$Z_C = (i\omega C)^{-1} \quad (\text{Ec. 64})$$

Donde C es la capacitancia, i la parte imaginaria y w la frecuencia del sistema.

La impedancia de un condensador puro es totalmente imaginaria y negativa.

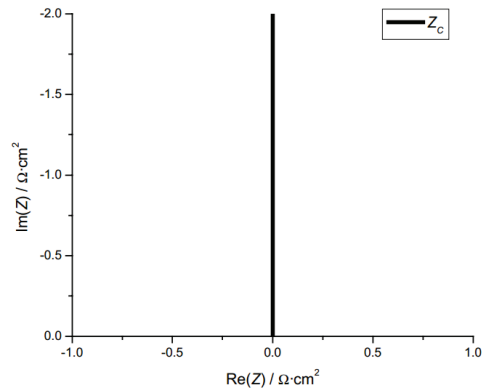


Figura 3.6. Representación de una impedancia puramente capacitiva.
(Fuente: Latham, 2001)

Hay dos tipos principales de capacitancias para el circuito equivalente en una celda de combustible; la capacitancia de doble capa y la capacitancia geométrica o la capacitancia debida al electrolito.

3.2.1.3. Inductor

La impedancia de un inductor puro, se puede expresar mediante la siguiente ecuación (Latham, 2001):

$$Z_L = iwL \quad (\text{Ec. 65})$$

Donde L, es la inductancia del circuito, i la parte imaginaria y w la frecuencia del sistema.

La impedancia de un inductor puro es totalmente imaginaria y positiva.

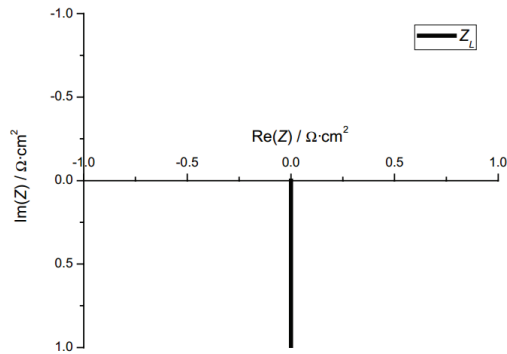


Figura 3.7. Representación de una impedancia puramente capacitiva.
(Fuente: Latham, 2001)

El comportamiento inductivo en la espectroscopia de impedancias está asociado al cableado y a los equipos eléctricos. (Fletcher, 2001)

Como se observa en las gráficas, la impedancia de un resistor es independiente de la frecuencia y no tiene componentes imaginarios. Por su parte, la impedancia de un inductor aumenta a frecuencias mayores y solo tiene un componente imaginario y positivo. La impedancia del capacitor, en cambio, disminuye al aumentar la frecuencia, y presenta un solo componente imaginario y negativo.

En un espectro de impedancia la ubicación de los elementos de un circuito eléctrico, se muestran en la siguiente figura:

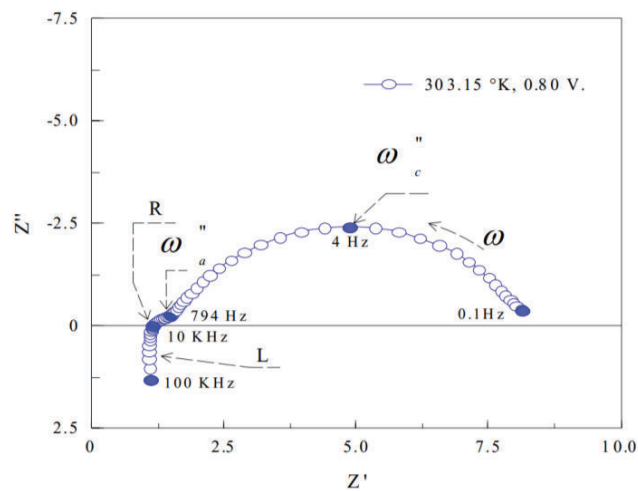


Figura 3.8. Ubicación de los elementos de un CEE en el gráfico de Nyquist. (Fuente: Escobeno, 2006)

Así, en el gráfico anterior, se muestra la ubicación del elemento R, que representa el comportamiento resistivo, L muestra el comportamiento inductivo, ω_a y ω_c representan la frecuencia máxima a partir de la cual es calculado el efecto capacitivo del ánodo y del cátodo respectivamente. (Latham, 2001)

De igual forma, se indica el sentido del aumento de la frecuencia ω , aplicada al sistema para obtener el espectro.

3.2.2. AMBIGÜEDAD DEL CIRCUITO EQUIVALENTE

Uno de los problemas con el uso de un circuito equivalente es que los modelos de circuitos equivalentes no son únicos; diferentes circuitos pueden tener la misma forma de impedancia.

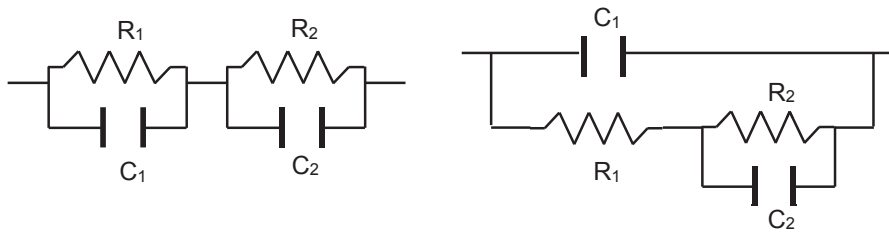


Figura 3.9. Circuitos con la misma impedancia.
(Fuente: Propia)

La posibilidad de múltiples configuraciones con la misma impedancia puede conducir a modelos matemáticos diferentes para el análisis de la producción de hidrógeno.

3.3. MODELOS PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFC)

Los circuitos equivalentes se utilizan para modelar la impedancia en una celda de combustible de óxido sólido (SOFC). De acuerdo a estudios realizados por Jiang, Diethelm, Bieberle, Matsuzaki y Wagner (2000) se tienen los siguientes modelos de circuitos equivalentes para modelar la impedancia de SOFC.

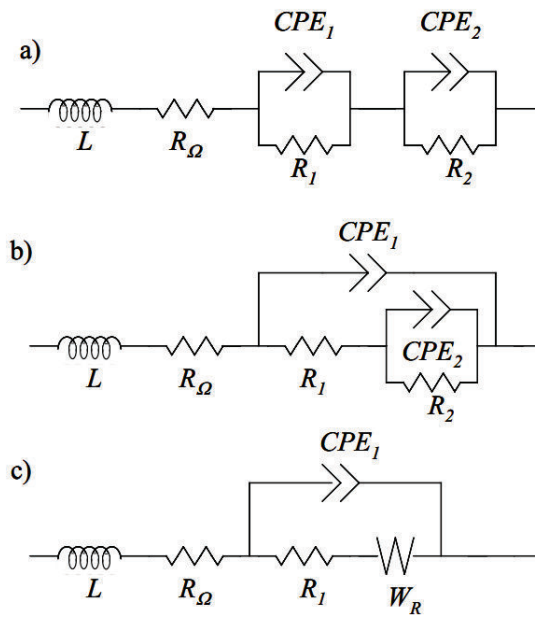


Figura 3.10. Modelos propuestos por Jiang para la impedancia en una celda de óxido sólido a) en serie, b) RC, c) impedancia puramente resistiva.
(Fuente: Jiang, Love, & Ramprakash, 2002)

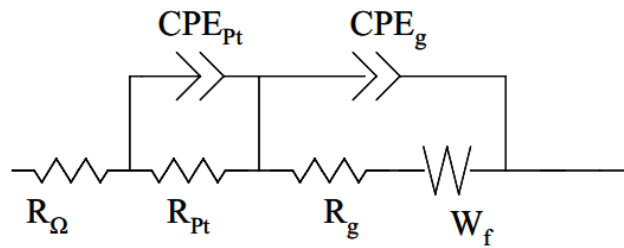


Figura 3.11. Modelos propuestos por Diethelm para la impedancia en una celda de óxido sólido.
(Fuente: Diethelm, Closset, & Nisancioglu, 2000)

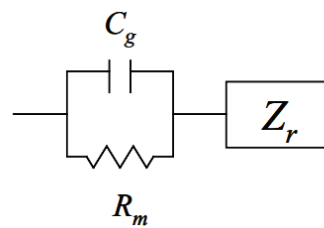


Figura 3.12. Modelos propuestos por Bieberle para la impedancia en una celda de óxido sólido.
(Fuente: Bieberle & Gauckler, 2000)

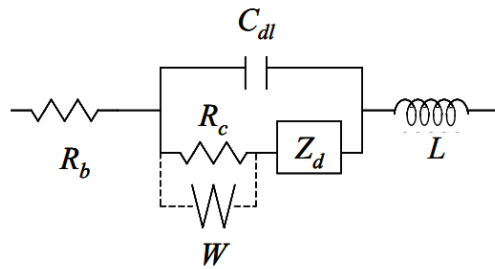


Figura 3.13. Modelos propuestos por Matsuzaki para la impedancia en una celda de óxido sólido.
(Fuente: Matsuzaki, 2000)

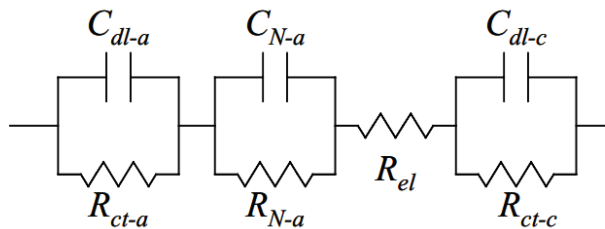


Figura 3.14. Modelos propuestos por Wagner para la impedancia en una celda de óxido sólido.
(Fuente: Wagner, Schnurnberger, Müller, & Lang, 1998)

3.3.1. COMPARACIÓN DE MODELOS PARA EL MODELADO DEL CIRCUITO EQUIVALENTE

A partir de este trabajo se comparan diferentes modelos para determinar el mejor modelo para determinar la impedancia equivalente en una celda de óxido sólido.

A través de prueba y error, diferentes modificaciones, y la comparación con la X^2 , se encuentran dos modelos para la optimización del circuito y del cual se realiza la simulación. Estos modelos son para frecuencias de 50 Hz a 50 kHz. Las características físicas de los datos de impedancia se describen a continuación para el modelo que presenta menos error. La forma de los datos de impedancia también se puede utilizar como un simple indicador del número y tipo de parámetros para el circuito equivalente para el modelado.

3.3.1.1. Primer Circuito

El primer circuito considera que el electrolito, el cátodo y el ánodo tienen una resistencia y una capacitancia interna, también el elemento de elemento Warburg

(W) que es un elemento que se utiliza en electroquímica para modelar procesos de difusión, este parámetro describe la resistencia que ofrece un sistema por la difusión de especies a la interfase ánodo-electrolito (W_1). Entonces el circuito equivalente se muestra a continuación:

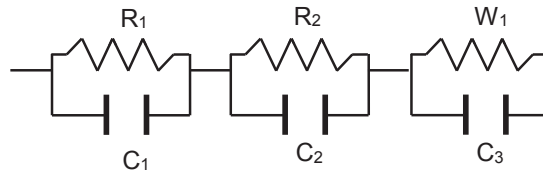


Figura 3.15. Primer modelo que representa a una celda de óxido sólido similar al propuesto por Bieberle. (Fuente: Propia)

El error que se tiene al utilizar este circuito de los diferentes parámetros considerados en la celda electrolítica, se puede observar en la siguiente tabla:

Tabla 3.1. Valores de los parámetros y de error del primer modelo.

| Parámetro | Valor medido | Unidad | Valor real | Error % |
|-----------|--------------|-------------------|------------|---------|
| C3 | 0.029 | Fcm ⁻² | 0.043 | 34 |
| R3 | 0.029 | Ω·cm | 0.05 | 42 |
| C1 | 0.00012 | Fcm ⁻² | 0.000123 | 2.3 |
| R2 | 0.2 | Ω·cm | 0.20 | 1.9 |
| C2 | 1.5 E-05 | Fcm ⁻² | 2.6316E-05 | 43 |
| W1 | 0.011 | s ⁻¹ | 0.012 | 9.4 |

(Fuente: Latham, 2001)

3.3.1.2. Segundo y Tercer Circuito

Para poder modelar un proceso electroquímico mediante un circuito equivalente es necesario implementar elementos comúnmente utilizados en circuitos eléctricos. Sin embargo, es conveniente modelar algunos fenómenos como la capacitancia de doble capa y la difusión de gases mediante elementos especiales, que permiten describir estos procesos electroquímicos. Además el diagrama de impedancias puede ser separado en varios rangos de frecuencia baja, media y alta. (Nechache & Cassir, 2014)

Para el segundo circuito se considera la capacitancia de fase (n) y para el tercero el elemento Warburg (W).

La capacitancia de fase (CPE) es un elemento utilizado para modelar superficies no homogéneas en procesos electroquímicos, como es el caso de la interfase electrodo-electrolito en las celdas de combustible sólido. (Jovic, 2003)

La capacitancia de fase representa la capacitancia de doble capa. El principal problema de la capacitancia de fase radica en que este elemento representa el comportamiento de un capacitor no-ideal; y el adecuarlo a un capacitor convencional, como el que se utiliza en un circuito eléctrico, implica realizar un ajuste como se indica en la ecuación (46) descrita en el capítulo anterior.

Por otra parte la impedancia del elemento Warburg, es la impedancia que modela la difusión unidimensional de una especie hacia el electrodo (Vladikova, 2004), y es representada mediante la siguiente ecuación:

$$Z_W = \frac{\sigma_w}{(iw)^{1/2}} \quad (\text{Ec. 66})$$

Donde el coeficiente σ_w , es conocido como el parámetro de Warburg.

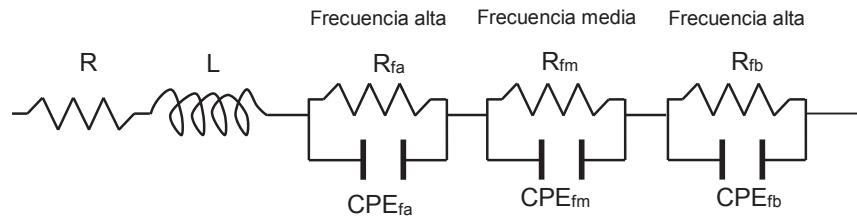


Figura 3.16. Segundo modelo que representa a una celda de óxido sólido de frecuencia alta, media y baja. (Fuente: Nechache & Cassir, 2014)

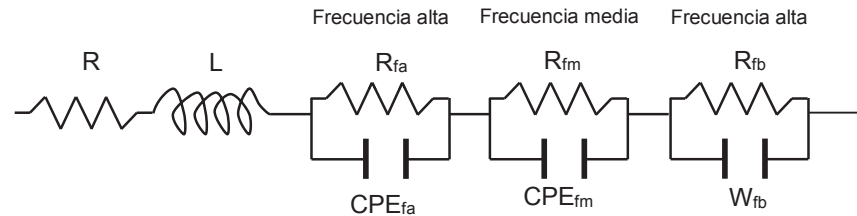


Figura 3.17. Tercer modelo que representa a una celda de óxido sólido de frecuencia alta, media y baja. (Fuente: Nechache & Cassir, 2014)

El modelo de un circuito equivalente presenta una buena aproximación de una celda de combustible de óxido sólido sin embargo encontrar el circuito que considere todos los fenómenos que ocurren en el proceso de producción de hidrógeno en una celda electrolítica y la ambigüedad que se genera hace que la selección del modelo sea el mayor problema al momento de simular.

3.3.2. CIRCUITO EQUIVALENTE PARA LA CELDA DE COMBUSTIBLE (SOFC)

Para el modelado de circuitos eléctricos de una celda de combustible de óxido sólido (SOFC) se pueden utilizar varios espectros de impedancia. El circuito equivalente considera los siguientes puntos:

- La sencillez del modelo del circuito eléctrico.
- La analogía entre los elementos del circuito eléctrico con los principales fenómenos físicos y electroquímicos que se producen en una celda electroquímica.
- La representación de todas las pérdidas del circuito eléctrico.

Para la elección se debe considerar el efecto inductivo de los cables de conexión en el electrolizador, la resistencia protónica de la membrana, la resistencia a la transferencia de carga asociadas con la todas las reacciones tanto el ánodo como en el cátodo, la resistencia presentada por el elemento de fase constante, debido a la capacitancia de doble capa en el ánodo y cátodo respectivamente.

Se puede representar la resistencia y la capacitancia de cada elemento en un electrolizador como un circuito eléctrico en paralelo (Macdonald, 1984).

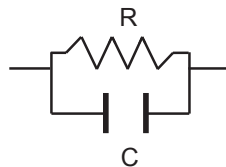


Figura 3.18. Representación de cada elemento en un electrolizador.
(Fuente: Propia)

Los elementos que intervienen en una celda de combustible son el cátodo, ánodo y electrolito, por lo tanto las resistencias y capacitancias que se presentan son:

- R_{ce} , resistencia cátodo electrolito.
- C_{ce} , capacitancia cátodo electrolito.
- R_e , resistencia del electrolito.
- C_e , capacitancia del electrolito.
- R_{ae} , resistencia ánodo electrolito.
- C_{ae} , capacitancia ánodo electrolito.
- R , la resistencia protónica de la membrana.
- L , efecto inductivo de los cables de conexión

El circuito equivalente resultante se muestra a continuación:

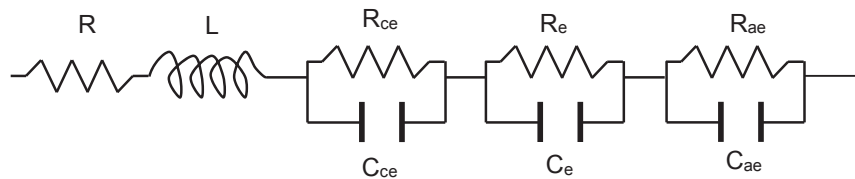


Figura 3.19. Representación de cada elemento en un electrolizador.
(Fuente: Propia)

En una celda de combustible de óxido sólido la temperatura de operación más baja oscila entre 500 y 750 °C, como se describe en el capítulo 1, en una celda SOFC conforme aumenta la temperatura la impedancia generada por el ánodo hacia el electrolito es menor a la generada por el cátodo hacia el electrolito. Un análisis comparativo se muestra en la siguiente tabla, en la cual se puede apreciar que conforme varía la temperatura la resistencia y la capacitancia del ánodo van disminuyendo.

Tabla 3.2. Valores de los parámetros y de error del primer modelo.

| T [K] | Punto de análisis | OCP [V] | L [mH] | Rm [Ω] | Rae [Ω] | Cae [F] | Rce [Ω] | Cce [F] |
|--------|-------------------|---------|--------|--------|---------|---------|---------|---------|
| 303.15 | E#2 | 0.922 | 0.424 | 0.2076 | 0.1057 | 0.0038 | 13.282 | 0.0096 |
| | E#3 | 0.913 | 0.422 | 0.2102 | 0.0754 | 0.0015 | 0.4786 | 0.0022 |
| | E#4 | 0.900 | 0.427 | 0.2128 | 0.0640 | 0.0024 | 0.3940 | 0.0723 |
| 313.15 | E#2 | 0.912 | 0.246 | 0.2024 | 0.0971 | 0.0025 | 0.9996 | 0.0114 |
| | E#3 | 0.870 | 0.246 | 0.2054 | 0.0633 | 0.0010 | 0.3804 | 0.0019 |
| | E#4 | 0.860 | 0.263 | 0.2100 | 0.1053 | 0.0080 | 0.3484 | 0.1077 |
| 323.15 | E#2 | 0.915 | 0.258 | 0.1970 | 0.0874 | 0.0023 | 10.910 | 0.0097 |
| | E#3 | 0.853 | 0.255 | 0.2002 | 0.0558 | 0.0007 | 0.3888 | 0.0018 |
| | E#4 | 0.848 | 0.223 | 0.2026 | 0.0888 | 0.0072 | 0.3164 | 0.1178 |
| 333.15 | E#2 | 0.908 | 0.424 | 0.1780 | 0.0525 | 0.0010 | 0.8262 | 0.0137 |
| | E#3 | 0.850 | 0.424 | 0.1792 | 0.0383 | 0.0004 | 0.3348 | 0.0017 |
| | E#4 | 0.845 | 0.429 | 0.1800 | 0.0646 | 0.0047 | 0.276 | 0.1200 |
| 343.15 | E#2 | 0.902 | 0.421 | 0.1671 | 0.0513 | 0.0008 | 0.9080 | 0.0140 |
| | E#3 | 0.850 | 0.420 | 0.1684 | 0.0433 | 0.0005 | 0.3400 | 0.0016 |
| | E#4 | 0.840 | 0.432 | 0.1688 | 0.0838 | 0.0060 | 0.2484 | 0.1176 |

(Fuente: Escobeno, 2006)

De la tabla se puede apreciar que la impedancia en el ánodo es despreciable con respecto a la impedancia del cátodo cuando la temperatura es mayor a los 343.15 K como las celdas de óxido sólido SOFC trabajan a rangos mayores de temperatura se puede simplificar el circuito para la simulación y el circuito equivalente que se utiliza es el que se muestra a continuación:

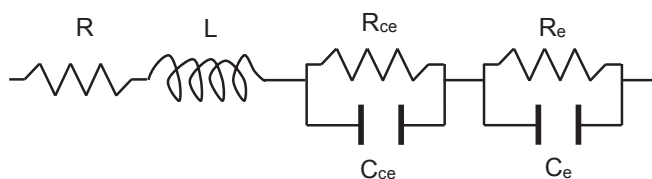


Figura 3.20. Circuito equivalente en una celda tipo SOFC.
(Fuente: Propia)

3.4. VARIABLES Y PARÁMETROS QUE INTERVIENEN EN LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

Entre las variables y parámetros que se describen en el capítulo 2, se puede mencionar variables globales, variables del electrolito, variables del cátodo electrolito, del cableado y conexiones. (Pham, 2001)

Entre las variables globales a considerar se tiene:

- La temperatura;
- El área transversal del electrolito;
- El voltaje de alimentación;
- La frecuencia del sistema.

En las variables de las conexiones se tiene:

- resistencia protónica de la membrana;
- efecto inductivo de los cables de conexión.

En las variables del electrolito se tiene:

- El espesor;
- Propiedades químicas del electrolito.

En las variables del cátodo electrolito se tiene:

- La capacitancia de doble capa;
- La transferencia de carga.

3.4.1. TEMPERATURA DE OPERACIÓN

En la electrólisis que se produce en las celdas de óxido sólido la temperatura es la variable fundamental en el proceso de producción de hidrógeno, las características termodinámicas el agua afirman un aumento de energía cinética de la sustancia cuando la temperatura es alta y se reduce drásticamente el uso de energía eléctrica. (Neagu, Jansen, & Gardeniers, 2000)

El rango de funcionamiento óptimo en las celdas de óxido sólido con YSZ como electrolito va desde 500 °C a 1700 °C. (Solier & Cachadina, 1993)

En este rango se produce una óptima transferencia de electrones entre los electrodos y el electrolito. El valor en donde se produce la mayor producción de hidrógeno es de 850 °C. (Zhang C. , 2007)

3.4.2. EL ÁREA TRANSVERSAL DEL ELECTROLITO

La impedancia tanto del electrodo como del electrolito depende del área transversal ya que se vincula con la resistencia que se ofrece al paso de electrones a través de ésta. El efecto de doble capa presente y la capacitancia de la interfaz en el catodo y el electrodo, hace que el área sea un factor determinante al momento de establecer el modelo de simulación del capítulo 2 descrito se observa que la resistencia a la corriente se reduce si el área es mayor en comparación a su longitud. Los valores óptimos de espesor van de 0.1 cm a 0.5 cm y de área de 1 cm² a 16 cm². (Solier & Cachadina, 1993)

3.4.3. VOLTAJE

El voltaje influye directamente en la producción de hidrógeno es por este motivo que en el rango de temperatura de una celda de combustible SOFC el voltaje óptimo de producción de hidrógeno tiene un rango desde 1.23 V a 1.64 V. (Solier & Cachadina, 1993)

De este rango, el voltaje de mejor eficiencia es alrededor de 1.33 V. (Aguilar, 2015)

3.4.4. RESISTENCIA Y CAPACITANCIA EN LAS CONEXIONES

La resistencia óhmica (R), está relacionada con la resistencia del electrolito, las conexiones del circuito, y la resistencia de polarización (Rp), asociados a los procesos electroquímicos. (Nechache & Cassir, 2014)

El LSM es ampliamente utilizado como ánodo para los electrolizadores como se explicó en el capítulo 2. La microestructura del LSM influye en el rendimiento electroquímico debido a la porosidad, la temperatura de sinterización y la impregnación LSM. (Bernuy & Knibbe, 2011)

La comparación de Rs y Rp muestra que el mejor electrodo es el que tiene 20% de porosidad, sinterizado a 1210 °C e impregnado con LSM de tamaño nanométrico. Esta muestra está dominado por un arco de baja frecuencia activado térmicamente con una frecuencia característica de 5 Hz. (Yang, Coffin, & Fanglin, 2010)

La resistencia óhmica de las conexiones es independiente de la densidad de corriente y disminuye cuando aumenta la temperatura, mientras que la resistencia de polarización disminuye cuando la densidad de corriente y la temperatura aumentan.

La resistencia óhmica de las conexiones no supera un ohmio de resistencia por área transversal es por esa razón que el valor que se considera para la simulación es alrededor de $0.22 \Omega \cdot \text{cm}^2$ de acuerdo a la siguiente tabla:

Tabla 3.3. *Parámetros de las celdas de combustibles.*

| Tipo de celda | ánodo | electrolito | cátodo | Rango de frecuencia-Amplitud de señal | R [$\Omega \cdot \text{cm}^2$] |
|-----------------------|---------|-------------|--------|---------------------------------------|----------------------------------|
| Celda completa | LSCF, | 10Sc1CeSZ | Ni-YSZ | 10 kHz-0.1 Hz | 0.152 |
| | LSM-YSZ | | | 50mV | 0.159 |
| Celda completa | LSCF, | 10Sc1CeSZ | Ni-YSZ | 10 kHz-0.1 Hz | 0.15 |
| | LSM-YSZ | | | 20mV | 0.15 |
| Celda completa | LSM-YSZ | YSZ | Ni-YSZ | 10 kHz-0.1 Hz | 0.22 |
| Celda completa | BSCF | | | 20mV | |

(Fuente: Nechache & Cassir, 2014)

La frecuencia límite de funcionamiento del sistema depende de la inductancia de las conexiones, el valor de inductancia de las conexiones no sobrepasa 1 mH. (Savova & Stoynov , 1987)

La impedancia de las conexiones se puede representar mediante la siguiente figura:

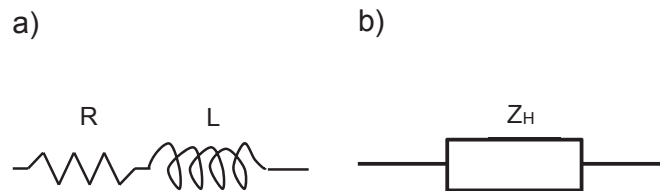


Figura 3.21. Representación de conexiones en un electrolizador; a) Circuito equivalente, b) Impedancia. (Fuente: Propia)

Además la impedancia de conexiones y cableado al ser un circuito en serie, se puede expresar mediante la siguiente ecuación:

$$Z_H = R + j\omega L \quad (\text{Ec. 67})$$

3.4.5. RESISTENCIA Y CAPACITANCIA DEL ELECTROLITO

De acuerdo a las ecuaciones descritas en el capítulo 2, la resistencia del electrolito se puede describir en función de la conductancia del electrolito σ_T , la energía de activación, el espesor del electrolito y el área transversal del electrolito, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$Re = \frac{d}{\frac{\sigma_o}{T} e^{-\frac{Ef+Eb \cdot \tanh\left[\beta \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{Tf}\right)\right]}{kT}} \cdot A} \quad (\text{Ec. 68})$$

Tabla 3.4. *Parámetros de la resistencia del electrolito YSZ.*

| Parámetro | Nombre | Valor |
|----------------------|---|------------------|
| Ef | Energía de disociación | 1.01 [eV] |
| Eb | Energía de migración | 0.29 [eV] |
| β | Parámetro independiente de la temperatura | 3278 [K] |
| Tf | Temperatura media del estado de disociación | 1328 [K] |
| k | Constante de disociación | 0.0004454 [eV/K] |
| $\frac{\sigma_o}{T}$ | Constante dieléctrica del material YSZ | 2 [S/cm] |

(Fuente: Propia)

Los valores de los parámetros de la Ecuación (66) son parámetros ajustables, independientes de la temperatura del electrolito a base de YZS y constantes de la conductividad del electrolito. (Solier & Cachadina, 1993)

La capacitancia del electrolito depende de la relajación de la conductividad y la frecuencia de pico de pérdida; y se puede expresar mediante la siguiente ecuación:

$$Ce = e_o \cdot \frac{A}{d} \cdot \left(\frac{e_s - e_a}{\left[1 + \left(\frac{j \cdot \omega}{W_{po} \cdot e^{-\left(\frac{Ea}{k \cdot T}\right)}} \right)^{1-a} \right]^b} + e_a \right) \quad (\text{Ec. 69})$$

Tabla 3.5. Parámetros de la capacitancia del electrolito YSZ.

| Parámetro | Nombre | Valor |
|----------------------|--|----------------------------------|
| a | Constante de simetría | 0-1 |
| b | Constante de simetría | 0-1 |
| e_s | Permisividad estática dieléctrica | 352.94 x 10 ⁶ [F/m] |
| e_a | Constante dieléctrica de alta frecuencia | 176.47 x 10 ⁶ [F/m] |
| k | Constante de Boltzmann | 1.3806x10 ⁻²³ [J/K] |
| Ed | Energía de activación | 1.0748 [S/cm] |
| e_o | Permitividad eléctrica | 8.8542 x 10 ⁻¹² [F/m] |
| Wpo | Frecuencia de resonancia | 1 x 10 ⁶ [Hz] |

(Fuente: Propia)

La impedancia del electrolito se puede representar mediante el siguiente circuito equivalente.

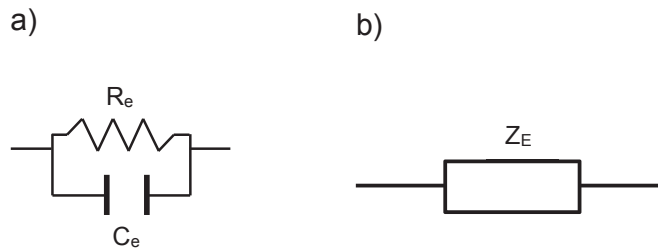


Figura 3.22. Representación del circuito de un electrolito; a) Circuito equivalente, b) Impedancia.
(Fuente: Propia)

Además la impedancia del electrolito al ser un circuito en paralelo, se puede expresar mediante la siguiente ecuación:

$$Z_e = \left(\frac{1}{R_e} + j\omega C_e \right)^{-1} \quad (\text{Ec. 70})$$

Al operar matemáticamente la ecuación se tiene:

$$Z_e = \frac{R_e}{1 + j\omega C_e \cdot R_e} \quad (\text{Ec. 71})$$

3.4.6. RESISTENCIA Y CAPACITANCIA CÁTODO ELECTROLITO

La resistencia que se produce en la interfaz cátodo-electrolito se puede describir en función del sobrepotencial de activación η_{act} y el sobrepotencial de concentración n_{con} , como se muestra en la siguiente ecuación:

$$R_{ce} = \frac{\frac{2.3RT}{\alpha zF} \log\left(\frac{i}{A \cdot j_0}\right) - \frac{RT}{zF} \ln\left(1 - \frac{i}{A \cdot j_{max}}\right)}{i} \quad (\text{Ec. 72})$$

Tabla 3.6. Parámetros de la resistencia cátodo-electrolito LSM-YSZ.

| Parámetro | Nombre | Valor |
|------------------------|--------------------------------------|---------------------------|
| R | Constante de los gases | 8.3144 [J/mol K] |
| A | Coficiente de transferencia de carga | 0-1 |
| Z | Número de electrones en la reacción | 4 |
| F | Constante de Faraday | 96485 [C/mol] |
| j₀ | Densidad de corriente de intercambio | 0.35 [A/cm ²] |
| j_{max} | Densidad de corriente máxima | 2 [A/cm ²] |

(Fuente: Propia)

La capacitancia del electrolito depende de la relajación de la conductividad y la frecuencia de pico de pérdida; y se puede expresar mediante la siguiente ecuación:

$$C_{CE} = Y_0 \quad (\text{Ec. 73})$$

Donde Y_0 es la capacitancia del cátodo cuyo valor es de 1 mF. (Larminie, 2003)

La impedancia del electrolito se puede representar mediante el siguiente circuito equivalente.

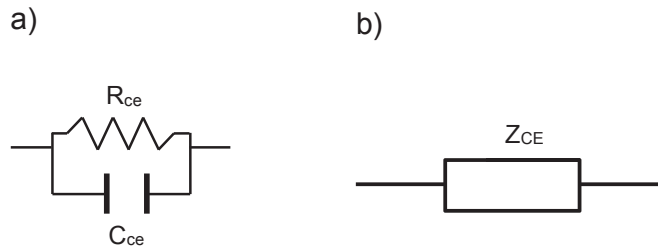


Figura 3.23. Representación del circuito de un electrolito; a) Circuito equivalente, b) Impedancia. (Fuente: Propia)

Además la impedancia de la interfaz cátodo-electrolito al ser un circuito en paralelo, se puede expresar mediante la siguiente ecuación:

$$Z_e = \left(\frac{1}{R_{ce}} + j\omega C_{ce} \right)^{-1} \quad (\text{Ec. 74})$$

La impedancia total del circuito en términos de resistencias y capacitancias se muestra en la Ecuación (73) a continuación.

$$Z_T = R + j\omega L + \left(\frac{1}{R_{CE}} + j\omega C_{CE}\right)^{-1} + \left(\frac{1}{R_E} + j\omega C_E\right)^{-1} \quad (\text{Ec. 75})$$

3.4.7. FRECUENCIA DE RESONANCIA

La frecuencia de resonancia óptima se obtiene considerando la impedancia equivalente del circuito conociendo la parte real e imaginaria.

A continuación se realiza el análisis matemático para la obtención de la parte real e imaginaria de la impedancia de cada elemento que se determinante mediante el conjunto de cada uno.

$$Z_{CE} = \frac{R_{CE}}{1 + j\omega C_{CE} R_{CE}};$$

$$Z_{CE} = \frac{R_{CE} - j\omega C_{CE} R_{CE}^2}{1 + \omega^2 C_{CE}^2 R_{CE}^2} \quad (\text{Ec. 76})$$

$$Z_E = \frac{R_E}{1 + j\omega C_E R_E};$$

$$Z_E = \frac{R_E - j\omega C_E R_E^2}{1 + \omega^2 C_E^2 R_E^2} \quad (\text{Ec. 77})$$

Al reemplazar cada ecuación en la ecuación de impedancias total se tiene una ecuación con la parte real y la parte imaginaria del sistema.

$$Z_T = R + \frac{R_{CE}}{1 + \omega^2 C_{CE}^2 R_{CE}^2} + \frac{R_E}{1 + \omega^2 C_E^2 R_E^2} + j \left(\omega L - \frac{\omega C_{CE} R_{CE}^2}{1 + \omega^2 C_{CE}^2 R_{CE}^2} - \frac{\omega C_E R_E^2}{1 + \omega^2 C_E^2 R_E^2} \right) \quad (\text{Ec. 78})$$

Finalmente, para encontrar la frecuencia de resonancia del sistema se reemplaza los valores establecidos y se tiene cada una de las resistencias y capacitancias del circuito equivalente.

Considerando que la frecuencia adecuada es cuando la parte imaginaria es igual a cero se tiene:

$$\omega L - \frac{\omega C_{CE} R_{CE}^2}{1 + \omega^2 C_{CE}^2 R_{CE}^2} - \frac{\omega C_E R_E^2}{1 + \omega^2 C_E^2 R_E^2} = 0 \quad (\text{Ec. 79})$$

Al resolver la ecuación se tiene una frecuencia 6821.31 [Hz].

3.5. VARIABLES QUE INTERVIENEN EN EL CIRCUITO EQUIVALENTE EN FUNCIÓN DE LA CORRIENTE

De las leyes de Faraday se estableció que la corriente es proporcional con la producción de hidrógeno. Además de la ley de ohm aplicada a impedancias se establece que la corriente es directamente proporcional al voltaje aplicado, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$Z_T = \frac{V(z)}{I(z)} \quad (\text{Ec. 80})$$

De la ecuación (78) y la ecuación (80) al reemplazar se obtiene la siguiente ecuación:

$$I(z) = \frac{V(z)}{R + \frac{R_{CE}}{1+w^2 C_{CE}^2 R_{CE}^2} + \frac{R_E}{1+w^2 C_E^2 R_E^2} + j \left(wL - \frac{w C_{CE} R_{CE}^2}{1+w^2 C_{CE}^2 R_{CE}^2} - \frac{w C_E R_E^2}{1+w^2 C_E^2 R_E^2} \right)} \quad (\text{Ec. 81})$$

Al racionalizar la ecuación se puede escribir de la siguiente forma:

$$I(z) = \frac{V(z)R + \frac{V(z)R_{CE}}{1+w^2 C_{CE}^2 R_{CE}^2} + \frac{V(z)R_E}{1+w^2 C_E^2 R_E^2} - j \left(V(z)wL - \frac{V(z)w C_{CE} R_{CE}^2}{1+w^2 C_{CE}^2 R_{CE}^2} - \frac{V(z)w C_E R_E^2}{1+w^2 C_E^2 R_E^2} \right)}{\left(R + \frac{R_{CE}}{1+w^2 C_{CE}^2 R_{CE}^2} + \frac{R_E}{1+w^2 C_E^2 R_E^2} \right)^2 + \left(wL - \frac{w C_{CE} R_{CE}^2}{1+w^2 C_{CE}^2 R_{CE}^2} - \frac{w C_E R_E^2}{1+w^2 C_E^2 R_E^2} \right)^2} \quad (\text{Ec. 82})$$

La resistencia y la inductancia de las conexiones al igual que la frecuencia de resonancia se pueden considerar variables propias del dispositivo cuyos valores se indicaron con anterioridad y la ecuación (82) se podría simplificar como se indica a continuación:

$$I(z) = \frac{0.1V(z) + \frac{V(z)R_{CE}}{1+4.65 \times 10^7 C_{CE}^2 R_{CE}^2} + \frac{V(z)R_E}{1+4.65 \times 10^7 C_E^2 R_E^2} - j \left(6.821V(z) - \frac{6821.31V(z)C_{CE}R_{CE}^2}{1+4.65 \times 10^7 C_{CE}^2 R_{CE}^2} - \frac{6821.31V(z)C_ER_E^2}{1+4.65 \times 10^7 C_E^2 R_E^2} \right)}{\left(0.1 + \frac{R_{CE}}{1+4.65 \times 10^7 C_{CE}^2 R_{CE}^2} + \frac{R_E}{1+4.65 \times 10^7 C_E^2 R_E^2} \right)^2 + \left(6.821 - \frac{6821.31C_{CE}R_{CE}^2}{1+4.65 \times 10^7 C_{CE}^2 R_{CE}^2} - \frac{6821.31C_ER_E^2}{1+4.65 \times 10^7 C_E^2 R_E^2} \right)^2} \quad (\text{Ec. 83})$$

Al reemplazar los parámetros del electrolito y las variables fijadas anteriormente se tiene la siguiente expresión de la corriente que interviene en la producción de hidrógeno en celdas SOFC en función del voltaje V(z), temperatura T, área transversal del electrolito A y espesor d.

$$I(z) = P_R + jP_I \quad (\text{Ec 84})$$

Donde P_R es la parte real del sistema y P_I la parte imaginaria.

La parte real se puede describir mediante la siguiente ecuación.

$$P_R = \frac{(A+B) \cdot V(z)}{(C-D)^2 + (A+B)^2} \quad (\text{Ec 85})$$

Donde

$$A = 0.1 + \frac{e^{\frac{2247.19(1.01+0.29 \text{Tanh}[3278(-\frac{1}{1328} + \frac{1}{T})])}{T}} \cdot d}{2 \cdot A \left(1 + 9.11 \times 10^{-16} e^{\frac{4494.382(1.01+0.29 \text{Tanh}[3278(-\frac{1}{1328} + \frac{1}{T})])}{T}} \left(1.7647 \times 10^8 + \frac{1.7647 \times 10^8}{\frac{7.785 \times 10^{22}}{T}} \right)^{0.5} \right)^2};$$

$$B = \frac{0.18(-0.000021T \text{Log}[1 - \frac{2.75}{A}] + 0.000042T \text{Log}[\frac{15.71}{A}])}{1 + 1.537(-0.000021T \text{Log}[1 - \frac{2.75}{A}] + 0.000042T \text{Log}[\frac{15.71}{A}])^2};$$

$$C = 6.821 - \frac{1.51 \times 10^{-8} d e^{\frac{4494.38(1.01+0.29 \text{Tanh}[3278(-\frac{1}{1328} + \frac{1}{T})])}{T}} (1.7647 \times 10^8 + \frac{1.7647 \times 10^8}{\frac{7.785 \times 10^{22}}{T}})}{(1 + 0.193(\frac{e^{\frac{T}{A}}}{A})^{0.5})^{0.5}}, \text{ y};$$

$$D = \frac{A(1 + 9.11 \times 10^{-16} e^{\frac{4494.38(1.01+0.29 \text{Tanh}[3278(-\frac{1}{1328} + \frac{1}{T})])}{T}} (1.7647 \times 10^8 + \frac{1.7647 \times 10^8}{\frac{7.785 \times 10^{22}}{T}})^{0.5})^2}{0.225(-0.000021T \text{Log}[1 - \frac{2.75}{A}] + 0.000042T \text{Log}[\frac{15.71}{A}])^2};$$

$$D = \frac{0.225(-0.000021T \text{Log}[1 - \frac{2.75}{A}] + 0.000042T \text{Log}[\frac{15.71}{A}])^2}{1 + 1.53(-0.000021T \text{Log}[1 - \frac{2.75}{A}] + 0.000042T \text{Log}[\frac{15.71}{A}])^2};$$

$$F2 = 1 + 1.53(-0.000021T \text{Log}[1 - \frac{2.75}{A}] + 0.000042T \text{Log}[\frac{15.71}{A}])^2$$

$$P_I = \frac{(C-D) \cdot V}{(C-D)^2 + (A+B)^2} \quad (\text{Ec. 86})$$

3.6. OPTIMIZACIÓN DE LAS VARIABLES QUE INTERVIENEN EN LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

La ecuación (86) describe la corriente como función de las variables voltaje, temperatura, área y espesor, sin embargo se debe realizar un estudio de las variables óptimas en la cual se tiene mayor producción de corriente por lo tanto mayor producción de hidrógeno.

La optimización es el proceso de encontrar las condiciones que dan los valores máximos y mínimos de una función. A menudo, un diseño es difícil de optimizar,

debido a su complejidad. En tales casos, es posible optimizar subsistemas y luego elegir la combinación óptima de ellos.

En el proceso de optimización de sistemas térmicos, es casi indudable que la función principal depende de más de una variable. De hecho, algunos sistemas térmicos tienen docenas o incluso cientos de variables que requieren técnicas sofisticadas de optimización. Si bien puede ser necesario un esfuerzo considerable en el proceso de optimización, el desarrollo de las relaciones matemáticas para la función de ser optimizado y las limitaciones también puede requerir un esfuerzo considerable. (Stoecker, 1989)

3.6.1. REPRESENTACIÓN MATEMÁTICA DE LOS PROBLEMAS DE OPTIMIZACIÓN

Los elementos de la expresión matemática en la optimización incluyen la especificación de la función y las limitaciones. Donde la función es una relación entre variables independientes en el caso de la producción de hidrógeno nuestra función o variable a optimizar es la corriente y las variables independientes son el voltaje $V(z)$, temperatura T , área transversal del electrolito A y espesor d .

$$I(z) = I(V(z), T, A, d) \rightarrow \text{Función de optimización} \quad (\text{Ec. 87})$$

En muchas situaciones físicas existen limitaciones, algunas de las cuales pueden ser restricciones de igualdad, así como restricciones de desigualdad.

3.6.1.1. Restricciones del Sistema

El sistema es óptimo cuando la impedancia tiende a ser cero sin embargo eso no es posible así que las limitaciones se establecen de cada impedancia que interviene en el sistema.

Restricción debido a la Resistencia del Electrolito

En lo que se refiere a la resistencia del electrolito debe ser baja para que la corriente circundante sea alta al reemplazar los valores establecidos de constantes del

electrolito de itria de zirconia se tiene la primera limitación que se muestra a continuación.

$$\phi_1 = \frac{d * (e^{\frac{2245.172878(1.01 + 0.29 \tanh[3278(-\frac{1}{1328} + \frac{1}{T})])}}}{2A}) \leq 0.2 \quad (\text{Ec. 88})$$

Para valores superiores de 20 cm² de área la disminución de la resistencia no es muy considerable y para valores superiores a 2 cm de espesor la resistencia aumenta drásticamente, el rango de temperatura operativo de una celda SOFC es de los 773.25 K a 1273.25 K. (Latham, 2001)

Restricción debido a la Capacitancia del Electrolito

En lo que se refiere a la capacitancia del electrolito debe ser baja para que la corriente circundante sea alta al reemplazar los valores establecidos de constantes del electrolito de itria de zirconia se tiene la segunda limitación que se muestra a continuación. (Latham, 2001)

$$\phi_2 = \frac{8.8542 \times 10^{-12} A (1.764 \times 10^8 + \frac{1.7647 \times 10^8}{\frac{778.5021}{T}})}{d (1 + 0.1936 (\frac{e}{A})^{0.5})^{0.5}} \leq 0.1 \quad (\text{Ec. 89})$$

Restricción debido a la Resistencia en el Cátodo y el Electrolito

La resistencia entre el cátodo y el electrolito matemáticamente se define mediante la ecuación (45) al reemplazar las constantes y variables establecidas se tiene la tercera limitación del sistema. (Latham, 2001)

$$\phi_3 = 0.18 (-0.0000215 T \ln[1 - \frac{2.75}{A}] + 0.0000430 T \ln[\frac{15.75}{A}]) \leq 0.001 \quad (\text{Ec. 90})$$

De lo expuesto se tiene las siguientes desigualdades. (Escobeno, 2006)

$$\psi_1 = A \leq 20 \quad (\text{Ec. 91})$$

$$\psi_2 = A \geq 3 \quad (\text{Ec. 92})$$

$$\psi_3 = d \leq 2 \quad (\text{Ec. 93})$$

$$\psi_4 = d \geq 0 \quad (\text{Ec. 94})$$

3.6.2. MULTIPLICADORES DE LAGRANGE

El método de los multiplicadores de LaGrange realiza una optimización cuando existen restricciones de igualdad, pero el método no puede añadir directamente a las restricciones de desigualdad. Un requisito necesario para el uso de métodos de cálculo es la capacidad de extraer derivadas de la función objetivo y las restricciones.

Con el fin de optimizar el uso de cálculo, la función debe ser diferenciable y todas las restricciones deben ser restricciones de igualdad. Que existe una necesidad de un método distinto de cálculo, tales como la programación lineal y no lineal, puede surgir de la aparición de restricciones de desigualdad. Además, el hecho de que la función no es continua, sino que existe solamente en valores específicos de los parámetros de menciones descarta procedimientos de cálculo y favorece técnicas tales como métodos de búsqueda.

Para simplificar el proceso de optimización se procede a tomar el numerador de la parte real de la ecuación (84), ya que se busca minimizar la resistencia para obtener la máxima corriente en el circuito y generar la máxima producción de hidrógeno, entonces la función objetivo es:

$$Y = R + \frac{R_{CE}}{1+w^2 C_{CE}^2 R_{CE}^2} + \frac{R_E}{1+w^2 C_E^2 R_E^2} \quad (\text{Ec. 95})$$

Al reemplazar los valores de las resistencias y capacitancias se tiene la siguiente expresión:

$$Y = 0.1 + E + F \quad (\text{Ec. 96})$$

Donde:

$$E = \frac{de \frac{2267.62 + 651.10 \text{Tanh}[3278(-\frac{1}{1328} + \frac{1}{T})]}{T}}{2A(1+9.12 \times 10^{-16} e^{\frac{4535.24 + 1302.2 \text{Tanh}[3278(-\frac{1}{1328} + \frac{1}{T})]}{T}}) (1.7647 \times 10^8 + \frac{1.76 \times 10^8}{(1+0.19(\frac{e^{778.50/T}}{A})^{0.5})^{0.5}})^2)}, Y;$$

$$F = \frac{0.18(0.000043T(2.75 + \text{Log}[\frac{1}{A}]) - 0.000022T \text{Log}[\frac{-2.75+A}{A}])}{1 + 1.51(0.000043T(2.75 + \text{Log}[\frac{1}{A}]) - 0.000022T \text{Log}[\frac{-2.75+A}{A}])^2}$$

El vector gradiente con respecto al espesor es:

$$\nabla Y(d) = \frac{e^{\frac{2267.624+651.100 \operatorname{Tanh}[3278(-\frac{1}{1328}+\frac{1}{T})]}}{T}}{2A(1+9.12 \times 10^{-16} e^{\frac{4535.25+1302.20 \operatorname{Tanh}[3278(-\frac{1}{1328}+\frac{1}{T})]}}{T}} (1.7647 \times 10^8 + \frac{1.77 \times 10^8}{(1+0.19(\frac{e^{778.50/T}}{A})^{0.5})^{0.5}})^2)} \quad (\text{Ec. 97})$$

El vector gradiente con respecto al área es:

$$\nabla Y(A) = -A1 - A2 - A3 + A4 \quad (\text{Ec. 98})$$

Donde:

$$A1 = -\frac{7.79 \times 10^{-9} d e^{\frac{778.50}{T}} + \frac{2267.62+651.100 \operatorname{Tanh}[3278(-\frac{1}{1328}+\frac{1}{T})]}}{T} + \frac{4535.24+1302.20 \operatorname{Tanh}[3278(-\frac{1}{1328}+\frac{1}{T})]}}{T}}{(1.76 \times 10^8 + \frac{1.76 \times 10^8}{(1+0.19(\frac{e^{778.50/T}}{A})^{0.5})^{0.5}})} - \frac{\frac{778.50}{A^3} (e^{\frac{778.50}{T}})^{0.5} (1+0.19(\frac{e^{778.50/T}}{A})^{0.5})^{1.5} (1+9.12 \times 10^{-16} e^{\frac{4535.25+1302.20 \operatorname{Tanh}[3278(-\frac{1}{1328}+\frac{1}{T})]}}{T}} (1.76 \times 10^8 + \frac{1.76 \times 10^8}{(1+0.19(\frac{e^{778.50/T}}{A})^{0.5})^{0.5}})^2)}{2A^2 (1+9.12 \times 10^{-16} e^{\frac{4535.24+1302.20 \operatorname{Tanh}[3278(-\frac{1}{1328}+\frac{1}{T})]}}{T}} (1.7647 \times 10^8 + \frac{1.76 \times 10^8}{(1+0.19(\frac{e^{778.50/T}}{A})^{0.5})^{0.5}})^2)};$$

$$A2 = \frac{d e^{\frac{2267.62+651.100 \operatorname{Tanh}[3278(-\frac{1}{1328}+\frac{1}{T})]}}{T}}{2A^2 (1+9.12 \times 10^{-16} e^{\frac{4535.24+1302.20 \operatorname{Tanh}[3278(-\frac{1}{1328}+\frac{1}{T})]}}{T}} (1.7647 \times 10^8 + \frac{1.76 \times 10^8}{(1+0.19(\frac{e^{778.50/T}}{A})^{0.5})^{0.5}})^2)};$$

$$A3 = \frac{0.54(-\frac{0.000043T}{A} - \frac{0.000021543(-\frac{2.75+A}{A^2} + \frac{1}{A})AT}{-2.75+A}) (0.000043T(2.75 + \operatorname{Log}[\frac{1}{A}]) - 0.00002157T \operatorname{Log}[\frac{-2.75+A}{A}])^2}{(1+1.5(0.000043T(2.75 + \operatorname{Log}[\frac{1}{A}]) - 0.000021T \operatorname{Log}[\frac{-2.75+A}{A}])^2)}; \mathbf{y};$$

$$A4 = \frac{0.18(-\frac{0.0000434T}{A} - \frac{0.000021(-\frac{2.75+A}{A^2} + \frac{1}{A})AT}{-2.75+A})}{1+1.5(0.000043T(2.75 + \operatorname{Log}[\frac{1}{A}]) - 0.000021T \operatorname{Log}[\frac{-2.75+A}{A}])^2};$$

El vector gradiente con respecto a la temperatura es:

$$\nabla Y(T) = -T1 + T2 + T3 - \frac{(T4+T5+T6)}{T7} \quad (\text{Ec. 99})$$

Donde:

$$T1 = \frac{0.54(0.000043(2.75 + \operatorname{Log}[\frac{1}{A}]) - 0.000021543 \operatorname{Log}[\frac{-2.75+A}{A}]) (0.000043T(2.75 + \operatorname{Log}[\frac{1}{A}]) - 0.000021T \operatorname{Log}[\frac{-2.75+A}{A}])^2}{(1+1.5(0.000043T(2.75 + \operatorname{Log}[\frac{1}{A}]) - 0.000021T \operatorname{Log}[\frac{-2.75+A}{A}])^2)};$$

$$T2 = \frac{0.18(0.000043(2.75 + \operatorname{Log}[\frac{1}{A}]) - 0.000021 \operatorname{Log}[\frac{-2.75+A}{A}])}{1+1.5075807517616402(0.000043T(2.75 + \operatorname{Log}[\frac{1}{A}]) - 0.000021T \operatorname{Log}[\frac{-2.75+A}{A}])^2};$$

$$T3 = \frac{d e^{\frac{2267.62+651.100 \operatorname{Tanh}[3278(-\frac{1}{1328}+\frac{1}{T})]}}{T} (\frac{2134306.24 \operatorname{Sech}[3278(-\frac{1}{1328}+\frac{1}{T})]^2}{T^3} - \frac{2267.62+651.100 \operatorname{Tanh}[3278(-\frac{1}{1328}+\frac{1}{T})]}}{T^2})}{2A(1+9.12 \times 10^{-16} e^{\frac{4535.24+1302.20 \operatorname{Tanh}[3278(-\frac{1}{1328}+\frac{1}{T})]}}{T}} (1.7647 \times 10^8 + \frac{1.76 \times 10^8}{(1+0.19(\frac{e^{778.50/T}}{A})^{0.5})^{0.5}})^2)};$$

$$T4 = d e^{\frac{2267.62460+651.100 \operatorname{Tanh}[3278(-\frac{1}{1328}+\frac{1}{T})]}}{T} (\frac{0.000012 e^{\frac{778.5027}{T}} + \frac{4535.24+1302.20 \operatorname{Tanh}[3278(-\frac{1}{1328}+\frac{1}{T})]}}{T}} (1.7647 \times 10^8 + \frac{1.76 \times 10^8}{(1+0.19(\frac{e^{778.50/T}}{A})^{0.5})^{0.5}})^2 - \frac{1.76 \times 10^8}{(1+0.19(\frac{e^{778.50/T}}{A})^{0.5})^{0.5}})^{1.5} T^2)};$$

$$T5 = 9.11 \times 10^{-16} e^{\frac{4535.24 + 1302.2 \operatorname{Tanh}[3278(-\frac{1}{1328} + \frac{1}{T})]}{T}} (1.7647 \times 10^8 + \frac{1.7647 \times 10^8}{(1 + 0.19(\frac{e^{778.5021/T}}{A})^{0.5})^{0.5}})^2;$$

$$T6 = (-\frac{4268612.4 \operatorname{Sech}[3278(-\frac{1}{1328} + \frac{1}{T})]^2}{T^3} - \frac{4535.24 + 1302.2 \operatorname{Tanh}[3278(-\frac{1}{1328} + \frac{1}{T})]}{T^2});$$

$$T7 = 2A(1 + 9.11 \times 10^{-16} e^{\frac{4535.24 + 1302.2 \operatorname{Tanh}[3278(-\frac{1}{1328} + \frac{1}{T})]}{T}} (1.7647 \times 10^8 + \frac{1.7647 \times 10^8}{(1 + 0.19(\frac{e^{778.50/T}}{A})^{0.5})^{0.5}})^2); Y;$$

Los vectores gradientes de la primera restricción son:

$$\nabla\phi_1(d) = \frac{e^{\frac{2245.172878(1.01 + 0.29 \operatorname{Tanh}[3278(-\frac{1}{1328} + \frac{1}{T})])}}{2A}}{2A} \quad (\text{Ec. 100})$$

$$\nabla\phi_1(A) = -\frac{de^{\frac{2245.172878(1.01 + 0.29 \operatorname{Tanh}[3278(-\frac{1}{1328} + \frac{1}{T})])}}{2A^2}}{2A^2} \quad (\text{Ec. 101})$$

$$\nabla\phi_1(T) = \frac{de^{\frac{2245.17(1.01 + 0.29 \operatorname{Tanh}[3278(-\frac{1}{1328} + \frac{1}{T})])}}{2A} (-\frac{2134306.24 \operatorname{Sech}[3278(-\frac{1}{1328} + \frac{1}{T})]^2}{T^3} - \frac{2245.17(1.01 + 0.29 \operatorname{Tanh}[3278(-\frac{1}{1328} + \frac{1}{T})])}{T^2})}{2A} \quad (\text{Ec. 102})$$

Los vectores gradientes de la segunda restricción son:

$$\nabla\phi_2(d) = -\frac{8.8542 \times 10^{-12} A (1.764 \times 10^8 + \frac{1.7647 \times 10^8}{(1 + 0.1936(\frac{e^{778.5021/T}}{A})^{0.5})^{0.5}})}{d^2} \quad (\text{Ec. 103})$$

$$\nabla\phi_2(A) = \frac{0.0000756250326216 e^{778.5021/T}}{Ad(\frac{e^{778.5021/T}}{A})^{0.5}(1 + 0.1936(\frac{e^{778.5021/T}}{A})^{0.5})^{1.5}} + \frac{8.8542 \times 10^{-12} (1.764 \times 10^8 + \frac{1.7647 \times 10^8}{(1 + 0.1936(\frac{e^{778.5021/T}}{A})^{0.5})^{0.5}})}{d} \quad (\text{Ec. 104})$$

$$\nabla\phi_2(T) = \frac{0.0588742467084841 e^{778.5021/T}}{d(\frac{e^{778.5021/T}}{A})^{0.5}(1 + 0.1936(\frac{e^{778.5021/T}}{A})^{0.5})^{1.5} T^2} \quad (\text{Ec. 105})$$

Los vectores gradientes de la tercera restricción son:

$$\nabla\phi_3(A) = 0.18(-\frac{0.000059T}{(1 - \frac{2.75}{A})A^2} - \frac{0.000043T}{A}) \quad (\text{Ec. 106})$$

$$\nabla\phi_3(T) = 0.18(-0.0000215 \operatorname{Ln}(1 - \frac{2.75}{A}) + 0.000043 \operatorname{Ln}(\frac{15.714285714285715}{A})) \quad (\text{Ec. 107})$$

El método de los multiplicadores de LaGrange establece que el óptimo se produce a valores de las variables establecidas satisfacen las siguientes ecuaciones:

$$\nabla Y(d) - \lambda_1 \nabla\phi_1(d) - \lambda_2 \nabla\phi_2(d) = 0;$$

$$\nabla Y(A) - \lambda_1 \nabla\phi_1(A) - \lambda_2 \nabla\phi_2(A) - \lambda_3 \nabla\phi_3(A) = 0, y;$$

$$\nabla Y(T) - \lambda_1 \nabla \phi_1(T) - \lambda_2 \nabla \phi_2(T) - \lambda_3 \nabla \phi_3(T) = 0.$$

Al resolver el sistema por iteraciones se tiene la siguiente solución del sistema.

$$d = 0.4892 \text{ cm};$$

$$A = 15.9 \text{ cm}^2;$$

$$T = 1143.87 \text{ K};$$

Para valores de λ

$$\lambda_1 = 0.0001038659517537699;$$

$$\lambda_2 = 0.00029956082515680826;$$

$$\lambda_3 = 1.007286374136526;$$

Con estos valores se obtiene las siguientes resistencias y capacitancias del circuito:

$$R_E = 0.13840 \Omega;$$

$$C_E = 0.09990 \text{ F};$$

$$R_{CE} = 0.00075671 \Omega;$$

Y se obtiene una corriente igual a:

$$i = 5.6360 \text{ A};$$

3.6.3. PROGRAMACIÓN LINEAL Y NO LINEAL

La programación lineal, considera que todas las ecuaciones o restricciones son funciones lineales. La magnitud de los problemas de hoy está resuelto por programación lineal es enorme, en ocasiones se extiende en optimizaciones que contienen varios miles de variables.

La programación lineal es un método de optimización aplicable cuando tanto la función objetivo y las restricciones pueden ser expresadas como combinaciones

lineales de las variables. Las ecuaciones de restricción pueden ser igualdades o desigualdades. (Stoecker, 1989)

Las decisiones sobre la asignación de tiempo de máquinas para varios productos en una planta de fabricación, por ejemplo, se prestan perfectamente a la programación lineal. En los sistemas térmicos de programación lineal se ha convertido en una herramienta importante en la industria del petróleo y ahora está siendo aplicado en otras industrias térmicas.

La mayoría de las grandes compañías petroleras utilizan modelos de programación lineal, para determinar las cantidades de los diferentes productos que se traducirá en beneficio óptimo para toda la operación.

Programación no lineal (PNL) es el proceso de resolución de un sistema de igualdades y desigualdades sujetas a un conjunto de restricciones sobre un conjunto de variables reales desconocidas, con una función objetivo a maximizar, cuando alguna de las restricciones o la función objetivo no son lineales. Aunque, en esencia, esta suposición se cumple para muchos problemas prácticos, con frecuencia no es así. (Merino, 2012)

En general en la resolución de un problema de programación no lineal se representa gráficamente el conjunto de oportunidades y las curvas de nivel de la función objetivo.

Se comprueba la aplicabilidad de los Teoremas de Weierstrass y Local - Global, de tal forma que se puede tener seguridad de la existencia de solución global al problema.

Al plantear el problema en función del espesor y la temperatura, para diferentes valores de área se tiene las curvas de la función objetivo como se muestra en la Tabla 3.7 y en la figura 3.24.

Tabla 3.7. Valores de la temperatura en función del diámetro para diferentes valores de área.

| T [K] | Área [cm ²] | | | | | | |
|----------|-------------------------|----------|----------|---------|-------|--------|---------|
| | 4 | 13 | 15 | 16 | 17.2 | 18 | 20 |
| 700 | -566.003 | -302.121 | -167.575 | -92.434 | 3.670 | 70.814 | 250.364 |
| 800 | -370.797 | -197.866 | -109.733 | -60.524 | 2.252 | 43.451 | 153.603 |
| 900 | -260.798 | -139.223 | -77.203 | -42.580 | 1.471 | 28.379 | 100.311 |
| 1000 | -191.795 | -102.480 | -56.825 | -31.340 | 1.002 | 19.330 | 68.320 |
| 1100 | -146.726 | -78.504 | -43.529 | -24.006 | 0.717 | 13.834 | 48.892 |
| 1200 | -117.196 | -62.811 | -34.826 | -19.207 | 0.546 | 10.534 | 37.227 |
| 1300 | -97.939 | -52.596 | -29.163 | -16.083 | 0.444 | 8.557 | 30.240 |
| 1400 | -85.369 | -45.952 | -25.479 | -14.051 | 0.382 | 7.361 | 26.011 |

(Fuente: Propia)

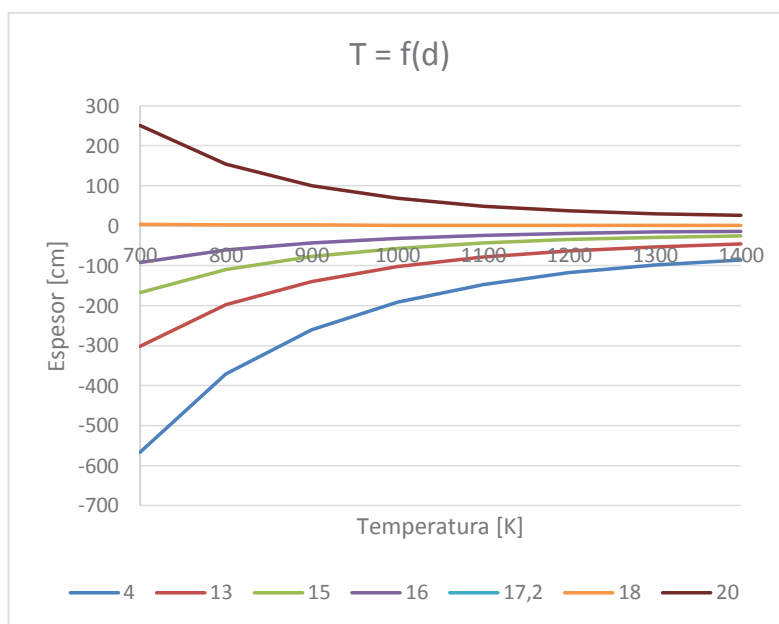


Figura 3.24. Gráfica temperatura en función del espesor para diferentes áreas.
(Fuente: Propia)

Se analiza de manera más detallada la curva para el área de 17.2 cm². Y con las restricciones de temperatura y espesor se tiene un valor óptimo de temperatura de 1197.60 K.

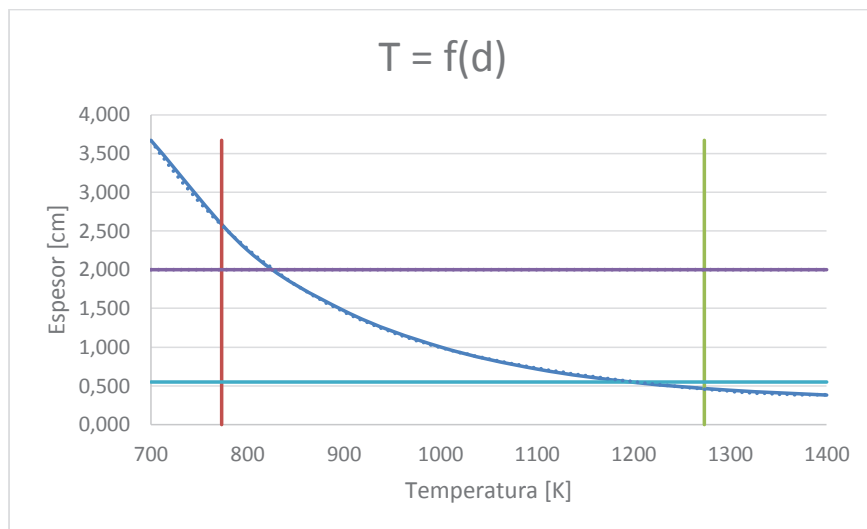


Figura 3.25. Gráfica temperatura en función del espesor para diferentes áreas con las restricciones. (Fuente: Propia)

Al interpolar se tiene los siguientes valores:

$$d = 0.55 \text{ cm};$$

$$A = 17.2 \text{ cm}^2, \text{ y};$$

$$T = 1197.60 \text{ K};$$

Y se obtiene una corriente igual a:

$$i = 5.9750 \text{ A}.$$

3.6.4. OPTIMIZACIÓN POR EL MÉTODO DE ENJAMBRE DE PARTÍCULAS (PSO)

La optimización por enjambre de partículas es una técnica computacional evolutiva muy eficiente que fue desarrollada por James Kennedy y Russell Eberhart. (Grover, 2014)

A diferencia de otros algoritmos de búsqueda, el Particle Swarm Optimization (PSO) encamina la solución óptima no por iteración de la partícula más apta, sino por un proceso dado por el comportamiento global similar a una bandada de pájaros o un

enjambre de abejas. Análogo a otros algoritmos de optimización, el PSO no necesita la información de la evolución de la función objetivo ni tampoco de un punto de operación apropiado para iniciar el proceso de búsqueda.

PSO aprende del escenario y lo utiliza para resolver los problemas de optimización

PSO aprende de las experiencias y también la partícula interactúa con sus vecinos y comparten información con respecto a sus experiencias anteriores. La partícula también utiliza esta información para construir su futura trayectoria de búsqueda. Durante el proceso iterativo las partículas actualizan sus velocidades para moverse estocásticamente hacia sus mejores posiciones locales y globales. Así, la partícula busca la solución óptima por la cooperación y la competencia entre las partículas pertenecientes al enjambre. (Grover, 2014)

El proceso consiste en que la posición de cada partícula está representada por su posición en los ejes cartesianos x, y; y su velocidad viene expresada en términos de V_x y V_y . La posición de cada partícula se ve modificada por la información de posición y velocidad.

Cada partícula conoce su mejor valor encontrado (mejor posición local) p_{best} , esta información es una analogía con la experiencia personal de cada partícula.

Además, cada partícula conoce el mejor valor de grupo g_{best} (mejor posición global). Cada partícula trata de modificar su posición usando la siguiente información:

- Las posiciones actuales (x,y);
- Las velocidades actuales (V_x, V_y);
- La distancia entre la posición actual y la mejor posición local;
- La distancia entre la posición actual y la mejor posición global.

Ésta modificación puede ser representada por el concepto de velocidad (valor modificado para las posiciones actuales). La velocidad de cada partícula puede ser modificada por la siguiente ecuación:

$$v^{k+1} = w \cdot v_i^k + c_1 \cdot rand_1 \cdot (p_{besti} - s_i^k) + c_2 \cdot rand_2 \cdot (g_{besti} - s_i^k) \quad (\text{Ec. 108})$$

Donde:

v^{k+1} , es la velocidad de la partícula i en la iteración k ;

w , es peso de inercia;

c_1, c_2 , son los coeficientes de aceleración;

$rand_1, rand_2$, son números aleatorios entre 0 y 1;

s_i^k , es la posición actual de la partícula i en la iteración k ;

p_{besti} , es la mejor posición de la partícula;

g_{besti} , es la mejor posición grupal.

El peso de inercia para cada iteración es determinado mediante la siguiente ecuación:

$$w = w_{max} - \frac{w_{max} - w_{min}}{i_{max}} \cdot i \quad (\text{Ec. 109})$$

Dónde:

w , es el peso inicial;

w_{max} , es el peso inicial;

w_{min} , es el peso final;

i_{max} , es el número máximo de iteraciones, y;

i , es el número de la iteración actual.

La velocidad normalmente se limita a un valor máximo y puede ser cambiada mediante el uso de los tres vectores del lado derecho de la ecuación (108). El primer término es la velocidad anterior de la partícula. El segundo y tercer término son utilizados para cambiar la velocidad de las partículas. Sin el empleo del segundo y tercer término, las partículas queda a la deriva en la misma dirección hasta llegar al límite. Es decir, se trata de explorar nuevas áreas de búsqueda y, por tanto, el primer término corresponde con la diversificación de áreas en el procedimiento de búsqueda.

Por otra parte, sin el primer término, la velocidad de la partícula está determinada únicamente por su posición actual y por sus mejores posiciones en la historia. Es decir, los agentes intentan converger a su mejor posición local y global. Al inicio del proceso de búsqueda, la diversificación es muy ponderada, mientras la intensificación es altamente ponderada al final del proceso señalado. Los parámetros son w_{max} , w_{min} son términos heurísticos que logran un buen balance entre la exploración local y global, en el intervalo 0.4 a 0.9, en circuitos eléctricos. (Pappala, 2009)

La posición actual de la partícula puede ser modificada por la siguiente ecuación:

$$s_i^{k+1} = s_i^k + v_i^{k+1} \quad (\text{Ec. 110})$$

Para la inicialización de las velocidades, se parte de las posiciones iniciales de cada partícula si dentro del intervalo $[S_i^{min}, S_i^{max}]$ definido previamente, luego se procede a establecer el intervalo de velocidades dentro de los límites $[V_{min}, V_{max}]$, donde $V_{min} = S_i^{min}$ y $V_{max} = k \cdot S_i^{max}$, considerando de $0.1 \leq k \leq 1$. (Pappala, 2009)

Para las pruebas con PSO, se asumen ambos valores para C_1 y C_2 iguales a 2,1.

Éstos, son bastante populares debido a sus favorables resultados. Los valores también se han demostrado ser apropiados para los problemas de sistemas de potencia. (Amaya, 2011)

Dado que el método de enjambre de partículas es iterativo, se tiene en cuenta la limitación física de la máquina que ejecuta el algoritmo. Además como se toma la función objetivo para que se produzca la máxima corriente se debe establecer las condiciones de máxima potencia

3.6.5. CONDICIONES DE POTENCIA TRANSFERIDA MÁXIMA

La determinación de la máxima potencia transferida se conoce como teoremas de transferencia de la potencia máxima y consiste en calcular el valor de las impedancias de carga que dan lugar a que esto ocurra entre los terminales de un circuito activo.

Se considera como circuito activo a una combinación, en serie, de una fuente de tensión y una impedancia fija (impedancia interna de la fuente), suministrando potencia (potencia activa) a una carga formada por una resistencia variable o por una impedancia compleja, también variable. Si el circuito activo consta de más elementos, se obtiene el equivalente de Thevenin para reducirlo a la fuente de tensión y su impedancia interna. Existen tres casos diferentes para determinar la máxima potencia transferida. Para el caso en estudio se tiene una impedancia con resistencia y reactancia variables por lo que la máxima potencia transferida se produce cuando la resistencia de carga es igual a la resistencia de la fuente y la reactancia de la impedancia es igual al negativo de la reactancia de la fuente.

La resistencia de la fuente tiene un valor de 0.1Ω y la reactancia un valor de 68.21Ω establecido en el capítulo 2.

Con la ayuda de MATLAB, a través de la función objetivo y con las restricciones establecidas se realizan 200 interacciones, se presenta los resultados en la siguiente tabla.

Tabla 3.8. *Parámetros de la resistencia cátodo-electrolito LSM-YSZ.*

| d [cm] | T [K] | A [cm ²] | Función objetivo |
|--------|--------|----------------------|------------------|
| 0.5 | 1143.9 | 16 | 0.1007 -68.2116i |

(Fuente: Propia)

Con estos valores se obtiene un valor de corriente igual a:

$$i = 5.6326 A$$

3.7. IMPEDANCIA TOTAL Y FLUJO MÁSCICO EN FUNCIÓN DE LA CORRIENTE DEL CIRCUITO

La impedancia total del circuito, se la puede expresar en términos de Laplace como se muestra a continuación.

$$I(s) = \frac{V(s)}{R + (s)L + \frac{R_{CE}}{1 + (s)R_{CE}C_{CE}} + \frac{R_E}{1 + (s)R_EC_E}} \quad (\text{Ec. 111})$$

Y mediante la ley de Ohm se establece que la corriente es proporcional al voltaje que se aplica en el circuito, reemplazando la ecuación (103) en la ecuación (6) se

tiene una relación entre el flujo másico y todos los parámetros que influyen en la producción de hidrógeno, temperatura, espesor, área y voltaje.

$$m = 1.0446 \times 10^{-8} \frac{I(s)}{s} \quad (\text{Ec. 112})$$

4. SIMULACIÓN DE UNA CELDA ELECTROLÍTICA DE ÓXIDO SÓLIDO PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

La simulación de los parámetros que intervienen en la producción de hidrógeno se realizara mediante LabVIEW, se estable una interfaz que permite en todo momento conocer el estado del proceso de la producción de corriente, permite también establecer controles en tiempo real del proceso en las variables de diseño establecidas para producción de hidrógeno, de forma óptima y económica.

Los programas desarrollados en LabVIEW son denominados instrumentos virtuales o VI's debido a su similitud con los instrumentos físicos.

Los VI's tienen funciones para adquirir, analizar, desplegar y almacenar datos, muy útiles en la optimización de producción de hidrógeno a partir de vapor sobrecalentado.

4.1. VI DE CÁLCULOS PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

LabVIEW presenta una herramienta gráfica que permite que los cálculos se realicen de manera modular, así se puede modificar y entender cada una de las variables y componentes que influyen en la producción de hidrógeno. La interfaz de cálculos se parte de la creación de los datos propios del electrolito utilizado en este caso los parámetros de la itria de zirconia estabilizada que se presentan en el capítulo 3. Se genera un la interfaz gráfica solo de los parámetros de funcionamiento inicial para realizar cálculos dependiendo del electrolito analizado, estos valores pueden cambiar dependiendo del caso en estudio. En la siguiente figura se muestra la interfaz y los parámetros iniciales del electrolito itria de zirconia estabilizada.

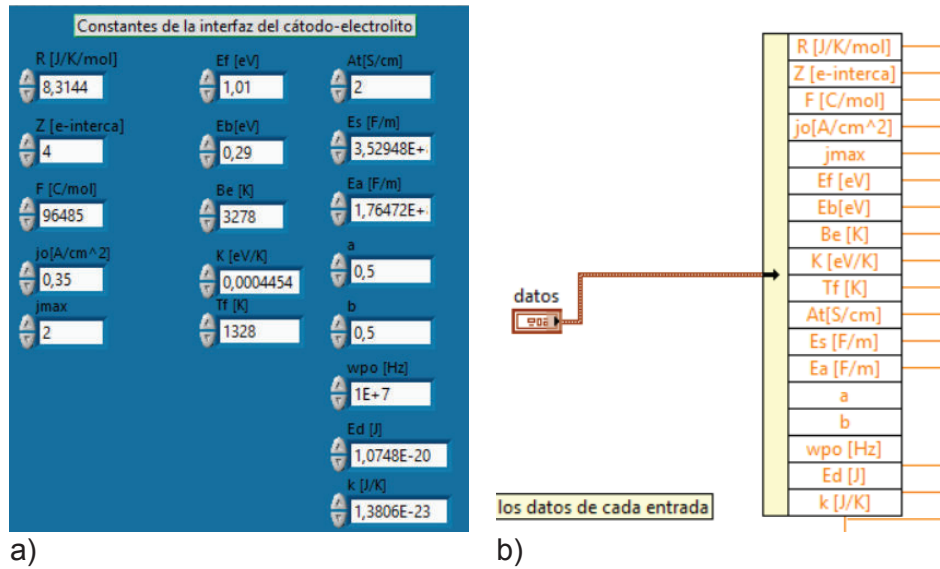


Figura 4.1. Gráfica de los parámetros del electrolito (SYZ) y valores iniciales de operación. a) Interfaz de parámetros iniciales. b) código de parámetros iniciales. (Fuente: Propia)

Después de establecer los parámetros iniciales de funcionamiento la interfaz se bloquea para evitar algún error para una futura automatización del proceso.

Se genera una entrada independiente en la interfaz y en el código del programa, para cada una de las variables que intervienen de forma directa en el proceso de producción de hidrógeno como es la temperatura, el voltaje, el área el espesor la, la resistencia y la reactancia del circuito.

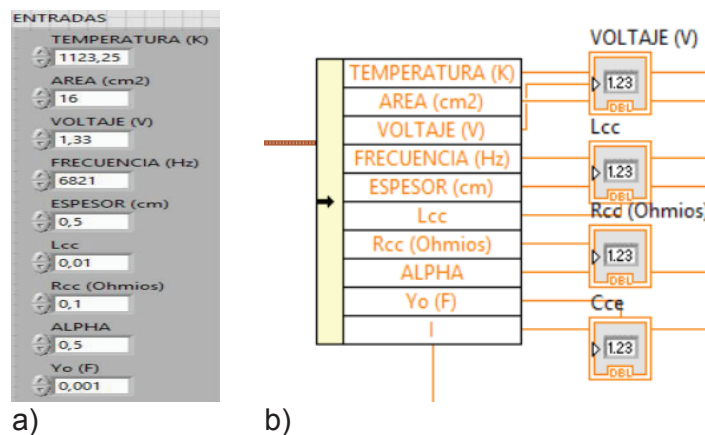


Figura 4.2. Programación de las variables que intervienen en la producción de hidrógeno. a) Interfaz de entrada. b) código de entradas. (Fuente: Propia)

Se introduce cada fórmula establecida para la resistencia y capacitancia en función de las variables en estudio y se conectan con cada parámetro de entrada y variable para obtener las respuestas equivalentes en la generación de corriente.

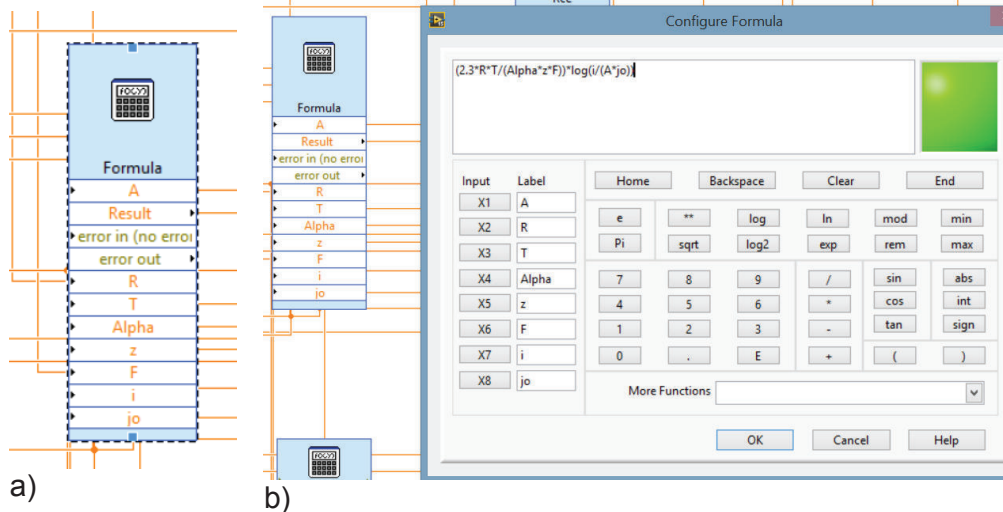


Figura 4.3. Programación de fórmulas que intervienen en la generación de corriente en un electrolizador. a) Conexión de las fórmulas con los parámetros y variables en estudio. b) fórmula para la resistencia del electrolito. (Fuente: Propia)

Se realiza una interfaz que muestra las variables de salida para verificar los datos obtenidos. Las variables de salida son los valores de resistencias y capacitancias equivalentes calculas al cambiar las variables de entrada.

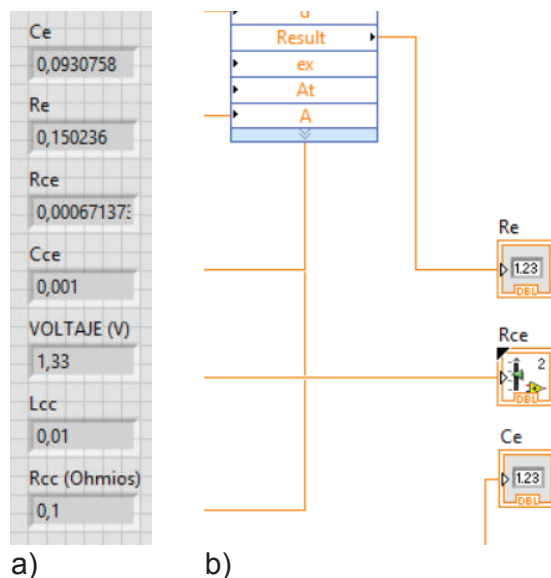


Figura 4.4. Salidas del VI de cálculos. a) Interfaz de las salidas. b) programación de las salidas. (Fuente: Propia)

4.2. VI DE LA FUNCIÓN DE TRANSFERENCIA DE LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA, ÁREA DE ELECTRODO, ESPESOR DEL ELECTROLITO, VOLTAJE Y FRECUENCIA DEL CIRCUITO

Para simular las variables que intervienen en la producción de hidrógeno se genera una señal de entrada la cual puede ser una señal rampa, escalón o de pulsos. La ecuación de transferencia se obtiene a partir de las ecuaciones establecidas con anterioridad. Y la gráfica obtenida muestra la producción de hidrógeno en el dominio del tiempo en función de las variables temperatura, área de electrodo, espesor del electrolito, voltaje y frecuencia del circuito.

4.2.1. VI PARA PERTURBACIONES DEL SISTEMA

Para la implementación del modelo y observar su comportamiento se genera una señal de perturbación en forma de pulsos, cuadrada, sinusoidal y tipo rampa de baja resistencia, con respecto a los componentes del sistema se coloca entre el cátodo y la tierra. (Mazloomi & Sulaiman, 2012)

Además la generación de perturbaciones simula un interruptor que conduce y corta el paso de la corriente a través de la celda electrolítica.

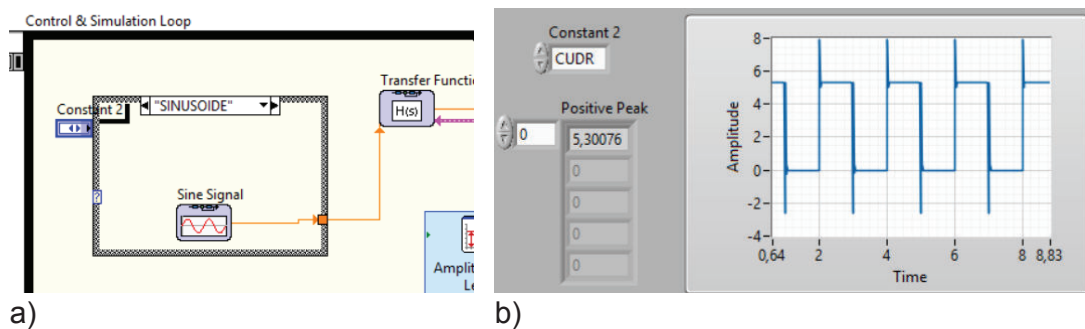


Figura 4.5. Generador de pequeñas perturbaciones. a) Generador de perturbaciones. b) Salida de onda cuadrada. (Fuente: Propia)

4.2.1.1. Pruebas del Modelo para Bajas Perturbaciones del Sistema en el Dominio del Tiempo. Ecuación de Transferencia para la Producción de Hidrógeno

La ecuación de transferencia establecida en el capítulo anterior permite simular la producción de corriente e hidrógeno del electrolizador para lo cual se conecta el VI de cálculos con el VI de perturbaciones para generar la salida final del sistema.

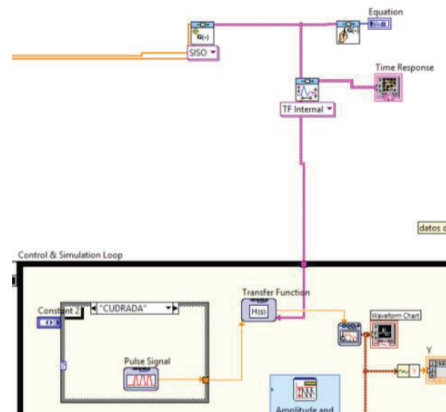


Figura 4.6. VI de la función de transferencia.
(Fuente: Propia)

Al introducir una señal paso en el sistema se tiene una respuesta con un tiempo de establecimiento de 150 milisegundos y un valor pico de 5.511 A.

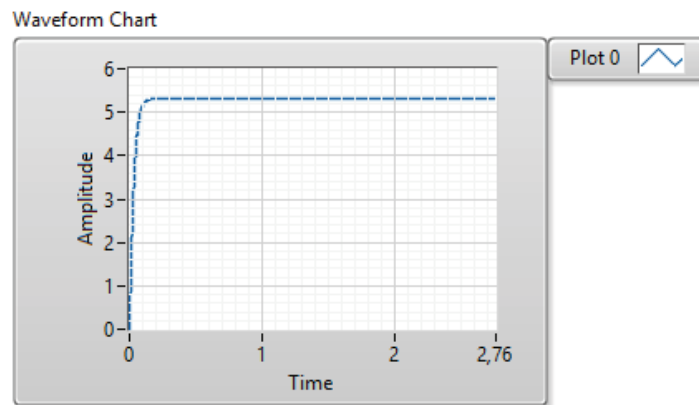


Figura 4.7. Sistema frente a una señal paso.
(Fuente: Propia)

Bajo una señal de pulsos se tiene una respuesta de 150 milisegundos y se alcanza un valor similar ante una señal paso de 5.511 A.

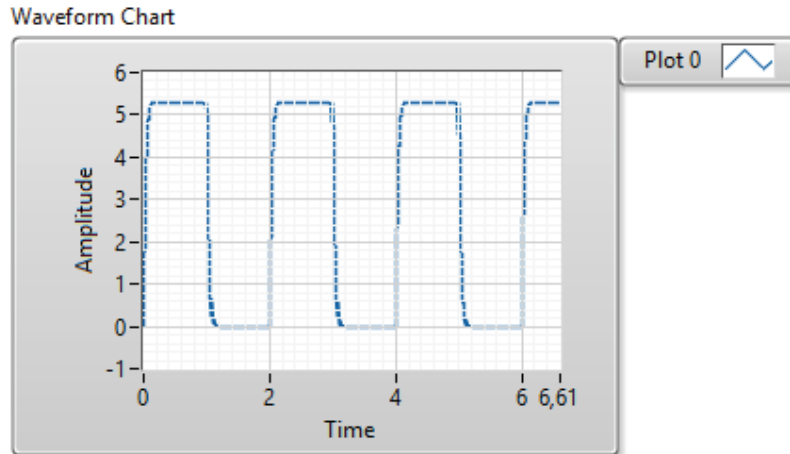


Figura 4.8. Sistema frente a una señal pulso con un ciclo de trabajo al 50%.
(Fuente: Propia)

El tiempo de respuesta de la señal paso y pulsos se muestran a continuación.

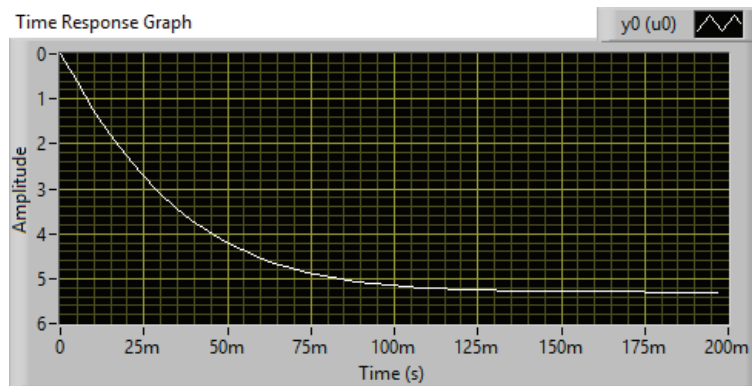


Figura 4.9. Tiempo de respuesta del sistema ante una señal paso y pulso.
(Fuente: Propia)

Se procede a trabajar con un señal paso ya que permite analizar la estabilidad del sistema, además solo se necesita conocer la respuesta del sistema.

4.3. RESULTADOS OBTENIDOS CON EL PROGRAMA LABVIEW

Al introducir las variables de análisis se pueden obtener curvas características de la generación de corriente en función de la temperatura, espesor, área y voltaje. Para el análisis se utiliza un valor de corriente de 5.5 A.

4.3.1. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE LA GENERACIÓN DE CORRIENTE

En la tabla 4.1 se muestra cómo cambia la corriente para diferentes valores de la temperatura y para distintos espesores.

Tabla 4.1. Valores de la temperatura en función del diámetro espesor.

| Temperatura [K] | Espesor [cm] | | | | |
|--------------------|--------------|--------|--------|--------|---------|
| | 0.5 | 0.7 | 1 | 3 | 0.1 |
| 273.25 | 0.0020 | 0.0014 | 0.0009 | 0.0003 | 0.0098 |
| 373.25 | 0.0340 | 0.0244 | 0.0171 | 0.0057 | 0.1688 |
| 473.25 | 0.1762 | 0.1263 | 0.0886 | 0.0297 | 0.8364 |
| 573.25 | 0.5051 | 0.3648 | 0.2574 | 0.0870 | 2.1916 |
| 673.25 | 1.0434 | 0.7625 | 0.5431 | 0.1861 | 3.9672 |
| 773.25 | 1.7736 | 1.3173 | 0.9504 | 0.3327 | 5.7739 |
| 873.25 | 2.6703 | 2.0240 | 1.4850 | 0.5350 | 7.3876 |
| 973.25 | 3.6958 | 2.8690 | 2.1481 | 0.8030 | 8.7248 |
| 1073.25 | 4.7743 | 3.8028 | 2.9134 | 1.1385 | 9.7630 |
| 1173.25 | 5.8019 | 4.7900 | 3.7175 | 1.5254 | 10.5215 |
| 1273.25 | 6.6949 | 5.5925 | 4.4848 | 1.9327 | 11.0520 |
| 1373.25 | 7.4215 | 6.3164 | 5.1631 | 2.3286 | 11.4165 |
| 1473.25 | 7.9920 | 6.9044 | 5.7340 | 2.6918 | 11.6679 |
| 1573.25 | 8.4350 | 7.3737 | 6.2030 | 3.0134 | 11.8446 |
| 1673.25 | 8.7804 | 7.7478 | 6.5859 | 3.2934 | 11.9718 |
| 1773.25 | 9.0532 | 8.0485 | 6.8998 | 3.5358 | 12.0657 |
| 1873.25 | 9.2721 | 8.2933 | 7.1596 | 3.7459 | 12.1368 |
| 1973.25 | 9.4506 | 8.4955 | 7.3772 | 3.9292 | 12.1918 |
| 2073.25 | 9.5985 | 8.6649 | 7.5617 | 4.0900 | 12.2351 |
| 2173.25 | 9.7229 | 8.8087 | 7.7199 | 4.2323 | 12.2697 |
| 2273.25 | 9.8287 | 8.9321 | 7.8570 | 4.3591 | 12.2977 |
| 2373.25 | 9.9199 | 9.0392 | 7.9769 | 4.4728 | 12.3206 |
| 2473.25 | 9.9991 | 9.1330 | 8.0828 | 4.5754 | 12.3394 |
| 2573.25 | 10.0685 | 9.2158 | 8.1770 | 4.6686 | 12.3549 |
| 2673.25 | 10.1298 | 9.2894 | 8.2612 | 4.7537 | 12.3678 |
| 2773.25 | 10.1843 | 9.3552 | 8.3371 | 4.7537 | 12.3785 |
| 2873.25 | 10.2330 | 9.4144 | 8.4057 | 4.9000 | 12.3873 |
| 2973.25 | 10.2767 | 9.4678 | 8.4681 | 4.9696 | 12.3945 |
| 3073.25 | 10.3161 | 9.5163 | 8.5250 | 5.0300 | 12.4004 |
| 3173.25 | 10.3518 | 9.5605 | 8.5771 | 5.0880 | 12.4052 |

(Fuente: Propia)

De los datos se puede graficar la corriente en función de la temperatura como se muestra en la siguiente figura.

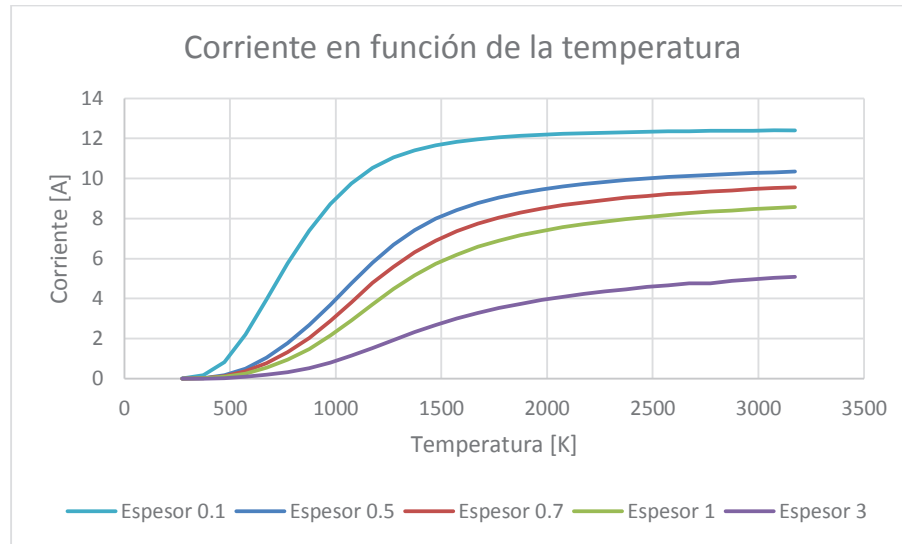


Figura 4.10. Gráfico de la corriente en función de la temperatura.
(Fuente: Propia)

Para el valor de 5.5 A se tiene para diferentes espesores una temperatura óptima, en el caso de estudio para el espesor de 0.5 cm, se tiene una temperatura de 1143.87 K.

Se puede observar que el comportamiento de la celda respecto a la temperatura no es lineal y para valores superiores a los 1500 K el aumento de corriente no es considerable.

4.3.2. INFLUENCIA DEL ESPESOR SOBRE LA GENERACIÓN DE CORRIENTE

En la tabla 4.2 se muestra cómo cambia la corriente para diferentes valores de espesor y para diferentes rangos de temperatura.

Tabla 4.2. Valores de la corriente en función del espesor.

| Espesor [cm] | Temperatura [K] | | | | | | | |
|--------------|-----------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 273.25 | 573.25 | 873.25 | 1143.87 | 1173.25 | 1473.25 | 2973.25 | 3573.25 |
| 0 | 13.2783 | 13.2546 | 13.2309 | 13.2097 | 13.2074 | 13.1839 | 13.0678 | 13.0200 |
| 0.1 | 0.0098 | 2.1916 | 7.3876 | 10.3250 | 10.5215 | 11.6679 | 12.3945 | 12.4153 |
| 0.2 | 0.0049 | 1.1946 | 5.1245 | 8.4744 | 8.7434 | 10.4646 | 11.7872 | 11.8627 |
| 0.3 | 0.0033 | 0.8210 | 3.9227 | 7.1864 | 7.4794 | 9.4863 | 11.2367 | 11.3571 |
| 0.4 | 0.0024 | 0.6255 | 3.1776 | 6.2382 | 6.5347 | 8.6753 | 10.7353 | 10.8930 |
| 0.5 | 0.0020 | 0.5051 | 2.6703 | 5.5111 | 5.8019 | 7.9920 | 10.2767 | 10.4652 |
| 0.6 | 0.0016 | 0.4236 | 2.3027 | 4.9358 | 5.2169 | 7.4085 | 9.8557 | 10.0698 |
| 0.7 | 0.0014 | 0.3647 | 2.0241 | 4.4692 | 4.7390 | 6.9044 | 9.4678 | 9.7032 |

(Fuente: Propia)

De los datos se puede graficar la corriente en función del espesor como se muestra en la siguiente figura.

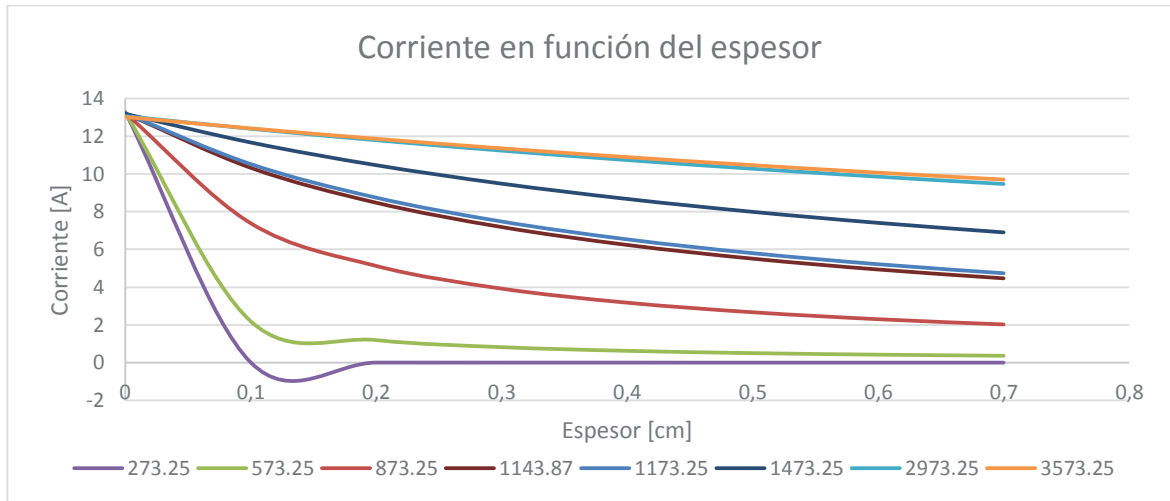


Figura 4.11. Gráfico de la corriente en función del espesor.
(Fuente: Propia)

Para la temperatura óptima establecida de 1143.87 K se tiene un espesor de 0.5 cm y un flujo de corriente de 5.511 A.

Se puede observar que el comportamiento de la celda respecto al espesor no es lineal desde un rango de 0 a 0.3 cm en rangos superiores a 0.3 cm se puede observar que se tiene un comportamiento lineal.

4.3.3. INFLUENCIA DEL ÁREA SOBRE LA GENERACIÓN DE CORRIENTE

En la tabla 4.3 se presenta valores de corriente para diferentes áreas en distintos rangos de temperatura.

Tabla 4.3. Valores de la corriente en función del espesor.

| Área [cm ²] | Temperatura [K] | | | | | |
|-------------------------|-----------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 573.25 | 1143.87 | 1273.25 | 1373.25 | 1473.25 | 1173.25 |
| 3 | 0.0976 | 1.5181 | 2.0430 | 2.4216 | 2.7539 | 1.6377 |
| 4 | 0.1299 | 1.9557 | 2.6026 | 3.0609 | 3.4579 | 2.1043 |
| 5 | 0.1620 | 2.3585 | 3.1027 | 3.6196 | 4.0608 | 2.5310 |
| 6 | 0.1939 | 2.7342 | 3.5589 | 4.1217 | 4.5957 | 2.9268 |
| 12 | 0.3823 | 4.5687 | 5.9713 | 6.3693 | 6.9274 | 4.8354 |
| 16 | 0.5050 | 5.5110 | 6.6949 | 7.4215 | 7.9920 | 5.8019 |

(Fuente: Propia)

De los datos se puede graficar la corriente en función del espesor como se muestra en la siguiente figura.

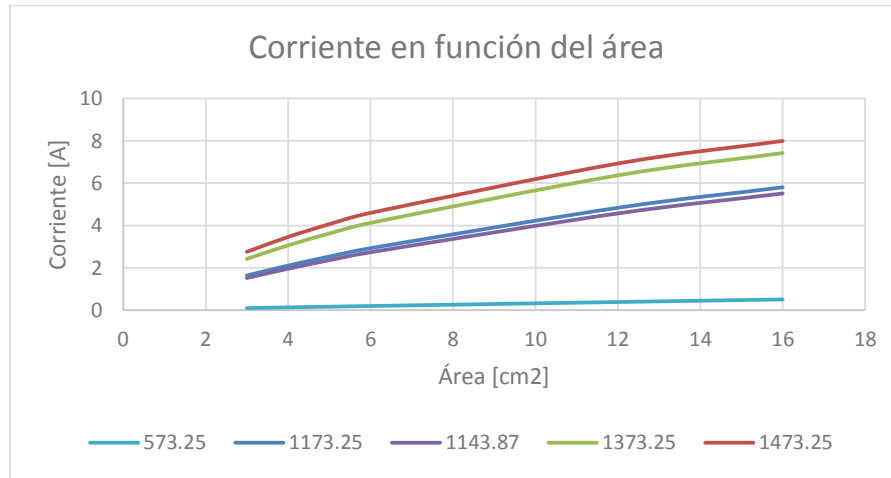


Figura 4.12. Gráfico de la corriente en función del área.
(Fuente: Propia)

Para la temperatura óptima establecida de 1143.87 K y un área de 16 cm², se tiene un flujo de corriente de 5.511 A.

Se puede observar que el comportamiento de la celda respecto al área es lineal a partir de 3 cm².

4.3.4. INFLUENCIA DEL VOLTAJE SOBRE LA GENERACIÓN DE CORRIENTE

En la tabla 4.4 se presenta valores de corriente para caídas de diferentes caídas de voltaje en distintos rangos de temperatura.

Tabla 4.4. Valores de la corriente en función del voltaje.

| Voltaje [V] | Temperatura [K] | | | | |
|-------------|-----------------|--------|---------|---------|---------|
| | 373.25 | 773.25 | 1173.25 | 1273.25 | 2073.25 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 0.5000 | 0.0128 | 0.6667 | 2.1812 | 2.5169 | 3.6085 |
| 1.0000 | 0.0256 | 1.3330 | 4.3623 | 5.0338 | 7.2169 |
| 1.5000 | 0.0355 | 2.0003 | 6.5435 | 7.5507 | 10.8254 |
| 2.0000 | 0.0513 | 2.6671 | 8.7246 | 10.0675 | 14.4338 |
| 2.5000 | 0.0641 | 3.3383 | 10.9058 | 12.5844 | 18.0423 |
| 3.0000 | 0.0769 | 4.0000 | 13.0870 | 15.1013 | 21.6508 |

(Fuente: Propia)

De los datos se puede graficar la corriente en función del voltaje como se muestra en la siguiente figura.

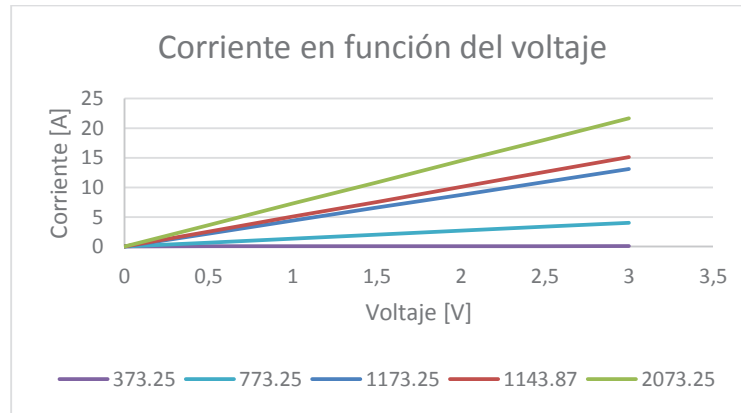


Figura 4.13. Gráfico de la corriente en función del voltaje.
(Fuente: Propia)

Para un voltaje de 1.33 V recomendado como óptimo para una celda SOFC. (Donitz & Erdle, 1985); y una temperatura de 1143.87 K, se tiene un flujo de corriente de 5.511 A.

Se puede observar que el comportamiento de la celda respecto al voltaje es lineal y creciente para cualquier valor.

La corriente es directamente proporcional al incremento de corriente entre más corriente se tenga en un electrolizador más producción de hidrógeno se genera alrededor de 1.0446×10^{-8} kg/s por cada Amperio.

4.3.5. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE LA GENERACIÓN DE HIDRÓGENO

En la tabla 4.5 se presenta valores de producción de hidrógeno en kg/s, para caídas de diferentes espesores en distintos rangos de temperatura.

Tabla 4.5. Valores de la corriente en función del voltaje.

| Temperatura [K] | Espesor [cm] | | | |
|--------------------|--------------|----------|----------|----------|
| | 0.1 | 0.5 | 1 | 3 |
| 243.87 | 2.82E-11 | 5.64E-12 | 2.89E-12 | 9.36E-13 |
| 443.87 | 5.93E-09 | 1.23E-09 | 6.17E-10 | 2.06E-10 |
| 643.87 | 3.58E-08 | 4.04E-09 | 4.67E-09 | 1.59E-09 |
| 843.87 | 7.25E-08 | 2.50E-08 | 2.33E-08 | 4.90E-09 |
| 1043.87 | 9.91E-08 | 4.66E-08 | 2.80E-08 | 1.08E-08 |
| 1143.87 | 1.08E-07 | 5.76E-08 | 3.64E-08 | 1.47E-08 |
| 1243.87 | 1.14E-07 | 6.74E-08 | 5.20E-08 | 1.89E-08 |
| 1443.87 | 1.21E-07 | 8.19E-08 | 5.83E-08 | 2.70E-08 |
| 1643.87 | 1.25E-07 | 9.07E-08 | 6.77E-08 | 3.36E-08 |
| 1843.87 | 1.27E-07 | 9.62E-08 | 7.64E-08 | 3.85E-08 |
| 2043.87 | 1.28E-07 | 9.98E-08 | 7.85E-08 | 4.23E-08 |
| 2243.87 | 1.28E-07 | 1.02E-07 | 8.17E-08 | 4.52E-08 |
| 2443.87 | 1.29E-07 | 1.04E-07 | 8.41E-08 | 4.75E-08 |
| 2643.87 | 1.29E-07 | 1.06E-07 | 8.60E-08 | 4.94E-08 |
| 2843.87 | 1.29E-07 | 1.06E-07 | 8.76E-08 | 5.10E-08 |
| 3043.87 | 1.30E-07 | 1.08E-07 | 8.89E-08 | 5.24E-08 |

(Fuente: Propia)

Para valores de espesor bajos la producción de hidrógeno alta, para el valor en estudio de 0.5 cm, la producción de hidrógeno aumenta de forma casi lineal a partir de los 843.87 K.

La producción de hidrógeno con respecto a la temperatura es creciente de tipo exponencial se vuelve lineal en un rango aproximado de 843.87 K hasta los 2443.87 K, a partir de este valor no crece en gran cantidad la producción de hidrógeno, es necesario mencionar la incapacidad de los sistemas mecánicos para alcanzar temperaturas muy altas por el elevado costo por lo que es conveniente utilizar sistemas al vacío donde la presión decaiga y se facilite el proceso de producción de hidrógeno.

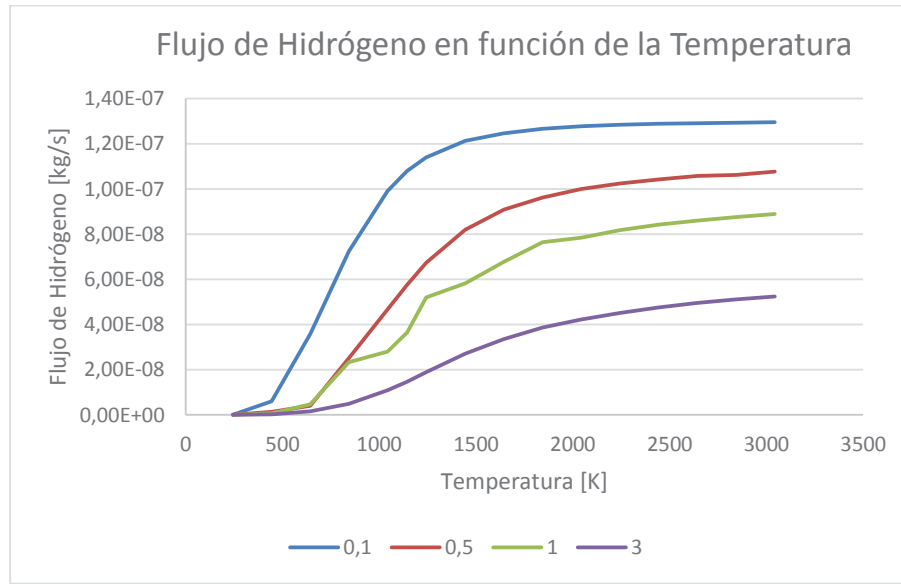


Figura 4.14. Gráfico de la corriente en función del voltaje.
(Fuente: Propia)

4.4. ANÁLISIS Y COMPARACIÓN DE RESULTADOS CON LOS OTROS MODELOS DE OPTIMIZACIÓN

En la siguiente tabla se presenta una comparación entre los valores obtenidos por los diferentes métodos de optimización.

Tabla 4.6. Comparación de resultados de optimización.

| Método | d [cm] | T [K] | A [cm ²] | Corriente [A] | error [%] |
|---------------------------------|--------|---------|----------------------|---------------|-----------|
| PSO | 0.5000 | 1143.90 | 16.0 | 5.632 | 2.4 |
| PROGRAMACIÓN LINEAL Y NO LINEAL | 0.5500 | 1197.60 | 17.2 | 5.975 | 8.6 |
| MULTIPLICADORES DE LAGRANGE | 0.4892 | 1143.87 | 15.9 | 5.636 | 2.5 |

(Fuente: Propia)

Se puede observar que el error que se obtiene es relativamente bajo para el PSO, y para los multiplicadores de Lagrange.

Se trabaja con los valores establecidos de 0.5 cm para el espesor, 16 cm² para el área, 1.33 V para el voltaje y 1143.87 K para la temperatura.

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. CONCLUSIONES

Las variables fundamentales que intervienen en el funcionamiento de un electrolizador son el área, el voltaje, la corriente, la separación entre electrodos y la temperatura de operación.

La producción de hidrógeno varía de forma aproximadamente lineal respecto al área transversal del electrolizador, es decir se tiene una alta producción de hidrógeno bajo la presencia de grandes áreas de electrodos.

La producción de hidrógeno varía de forma aproximadamente no lineal, tipo logarítmica para pequeños valores de espesor, y entre más separación exista entre electrodos, mayor espesor; menos producción de corriente se genera y a su vez menos producción de hidrógeno para cualquier temperatura de funcionamiento se convierte en una forma casi lineal decreciente.

El modelo de impedancias permite que se pueda simplificar la resolución del circuito planteado y reducir las ecuaciones fundamentales que se obtienen para una impedancia equivalente por la cual circula corriente.

La simulación para bajas perturbaciones permite analizar la estabilidad del sistema, debido a que solo se necesita conocer la respuesta del sistema, la señal de trabajo es bajo una perturbación de tipo paso en donde el tiempo de estabilidad es de 150 milisegundos.

5.2. RECOMENDACIONES

Implementar un sistema de control tipo SCADA para obtener un manejo eficiente en la producción de hidrógeno en un electrolizador.

Considerar el efecto de humidificación de los gases y la forma en la que influye en el electrolizador y complementar el modelo matemático propuesto para observar la influencia de nuevas variables que intervienen en el proceso de producción de hidrógeno en un electrolizador.

Analizar el comportamiento de las ecuaciones fundamentales obtenidas para otros tipos de electrodos y electrolitos, para determinar la producción de hidrógeno no solo desde el punto de vista de los variables del electrolizador sino también desde los materiales que se utilizan para su producción.

BIBLIOGRAFÍA

- Adler, S. "Solid Oxide Fuel Cells Course Notes. Department of Chemical Engineering", Dept. Mechanical. Eng., Washington Univ., Washington, United States.
- Aguilar, R. "Modeling and Simulation for Hydrogen Production in an Electrolyzer with Overheated Water Steam," Postgraduate dissertation, Dept. Mechanical. Eng., EPN Univ., Quito, Ecuador.
- Alvarado, J. "Materials Used for Manufacturing Anodes, Cathodes and Electrolytes for Fuel Cells," *Mexican J. of Physics*, vol. 1, no. 59, pp. 66-87, 2013.
- Amaya, I. "Real Roots of Nonlinear Systems of Equations through a Metaheuristic Algorithm". *Dyna*, vol. 78, no. 170, pp. 15-23, 2011.
- Andrzej, L. "Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Application". *Modern Aspects of Electrochemistry*, no. 32, pp. 35-56, 1999.
- Badwal, S., & Foger, K., "Materials for Solid Oxide Fuel Cells". *Materials Forum*, pp. 187–224, 1997.
- Balkin, A. "Modelling a 500W Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells". Postgraduate dissertation, Dept. Mechanical. Eng., Technology of Sydney Univ., Sydney, Australia.
- Barsoukov, E., & Ross, J. *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*. New Jersey, United States: John Wiley & Sons, 2005.
- Berger, C. *Handbook of Fuel Cell Technology*. New York, United States: Prentice-Hall, 1968.
- Bernuy, C., & Knibbe, R. "Electrochemical Characterization of Solid Oxide Cell Electrodes for Hydrogen Production". *Elsevier*, vol. 196, no. 9, pp. 4396–4403, 2011.

- Bieberle, A., & Gauckler, L. "Reaction Mechanism of Ni Pattern Anodes for Solid Oxide Fuel Cells". *Solid State Ionics*, vol. 135, pp. 337-345, 2000.
- Bisquert, J. "Impedance of Constant Phase Element (CPE) - Blocked Diffusion in Film Electrodes". *Electroanalytical Chemistry*, Elsevier, no. 452, pp. 229-234, 1998.
- Bockris, J.O'M., Reddy, A.K.N. *Modern Electrochemistry*. Valencia, España: Reverté, S.A., 1980.
- Cabero, M. "Structural Characterization and Transport of Ionic Conductors Ultrathin Films". Postgraduate dissertation, Dept. Mechanical. Eng., Complutense de Madrid Univ., Madrid, España.
- Castaños, E. (2015, june). Electrolytic Processes and Laws of Faraday. [Online]. Available: <https://lidiacnlaquimica.wordpress.com/2015/08/13/procesos-elecc-troliticos/>.
- Castellan, G. *Physical-Chemistry*. México: Addison Wesley Longman, 1987.
- Corrêa, J. "An Analysis of the Dynamic Performance of Proton Exchange Membrane Fuel Cells Using an Electrochemical Model," in *the 27th Annual Conference of the Industrial Electronics Society*, Denver, CO, 2001, vol. 1, pp. 141-146.
- Diethelm, S. Closset, A., & Nisancioglu, K. "Study of Oxygen Exchange and Transport in Mixed Conducting Cobalt by Electrochemical Impedance Spectroscopy". *Solid State Ionics*, no. 135, pp. 613-618, 2000.
- Donitz, W., & Erdle, E. "High-Temperature Electrolysis of Water Vapor-Status of Development and Perspectives for Application". *Elsevier*, pp. 291-295, 1985.
- Escobeno, E. (2006, August). Dynamic Model for Fuel Cells. [Online]. Available: <http://www.cenidet.edu.mx/subaca/web-mktr/submenus/investigacion/tesis/25-26%20Enrique%20Escobedo%20Hernandez%20-%20Luis%20Alberto%20Zamora%20Campos.pdf>.

- Fletcher, S. "The two terminal equivalent network of a three-terminal electrochemical cell". *Electrochemistry Communications*, vol. 3, pp. 692-696, 2011.
- Fontana, A. "Performance and fuel consumption estimation of a Hydrogen enriched gasoline engine at part-load operation". *Soc Automot Eng, SAE*, no. 2196, 2002.
- Gorte, R. "High-Performance SOFC Cathodes Prepared by Infiltration". *Advanced Materials*, vol. 21, no. 9, pp. 943–956, 2009.
- Gottesfeld, S. "The Polymer Electrolyte Fuel Cell: Materials Issues in a Hydrogen Fueled Power Source," *Materials Science and Technology Division*, Los Alamos National Laboratory, New Mexico, 2001, pp. 1-27.
- Grover, G. "Implementation of Particle Swarm Optimization Algorithm in VHDL for Digital Circuits Optimization". *Information Engineering and Electronic Business*, pp. 16-21, 2014.
- Hart, N., & Brandon, N. "Solid Ion". *Power Sources*, pp. 42-50, 2002.
- Huebner, W. "Proceedings of the Sixth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells". Honolulu, Hawaii, 1999, pp. 503-506.
- Isao, A. *Energy Carriers and conversion Systems*. Chiba, Japan: UNESCO, 2013
- Ivers-Tiffée, E. "Fuel Cells". *Eur. Ceram.*, pp. 1802-1811, 2001.
- Jiang, S., Love, J., & Ramprakash, Y. "Electrode behavior at (La, Sr) MnO₃/Y₂O₃-ZrO₂ Interface by Electrochemical Impedance Spectroscopy". *Power Sources*, vol. 110, pp. 201-208, 2002.
- Jianghong, G., & Ying, L. "Temperature - Dependence of the Lattice Conductivity of Mixed Calcia/Yttria-Stabilized Zirconia". *Materials Chemistry and Physics*, vol. 76, pp. 212–216, 2002.
- Jonscher, A. *Dielectric Relaxation in Solids*. Chelsea, London: Chelsea Dielectrics Press, 1977.

- Jovic, V. "Determination of the Correct Value of Cdl from the Impedance Results Fitted by the Commercially Available Software". *Research Solutions and Resources*, pp. 1-3, 2003.
- Kreuter, W., & Hofmann, H. "Electrolysis: the important energy transformer in a world of sustainable energy". *Hydrogen Energy*, vol. 23, no. 8, pp. 661-666, 1988.
- Larminie, J. *Fuel Cell Systems Explained*. Chichester, England: John Wiley & Sons, 2003.
- Latham, R. Algorithm Development for Electrochemical Impedance Spectroscopy Diagnostics in PEM Fuel Cells, Postgraduate dissertation, Dept. Mechanical Eng., Lake Superior State University, 2001.
- León, C. "Relaxation of Electrical Conductivity in Crystalline Ionic Conductors." *Physical sciences*, pp. 25-36, 1997.
- Lora, E. *Fuel Cells Network CSIC*. Madrid, España: Ministerio de Ciencia y Tecnología, 2002.
- Lou, H. (2006). *Electroplating* (Taylor & Francis) [Online]. Available: http://chem1.eng.wayne.edu/~yhuang/Papers/Book_Plating_ECHP.pdf
- Macdonald, J. "Note on the Parameterization of the Constant-Phase Admittance Element," *Solid State Ionics*, vol. 13, no. 2, pp. 147-149, 1984.
- Marina, O., & Bagger, C. "Solid State Ion". *Science Direct*, pp. 199–208, 1999.
- Marina, O., & Canfield, N., "Solid State Ion". *Science Direct*, pp. 21–28, 2003.
- Matsuzaki, Y. "Electrochemical Properties of a SOFC Cathode in Contact with a Chromium Containing Alloy Separator". *Solid State Ionics*, no. 132, pp. 271-278, 2000.
- Mazloomi, K., & Sulaiman, N. "An Investigation into the Electrical Impedance of Water Electrolysis Cells With a View to Saving Energy". *Elsevier*, pp. 3466-3481, 2012.

- Merino, M. "Classical Optimization Techniques". *Applied Mathematics Department of Statistics and Operations Research*, pp. 51-79, 2012.
- Neagu, C. Jansen, H., & Gardeniers, H., "The Electrolysis of Water: an Actuation Principle for MEMS with a Big Opportunity". *Mechatronics*, pp. 571-581, 2000.
- Nechache, A. & Cassir, M., "Solid Oxide Electrolysis Cell Analysis by Means of Electrochemical Impedance Spectroscopy". *Elsevier*, no. 258, 164-181, 2014.
- Nielsen, J. & Hjelm, J. "Impedance of SOFC Electrodes: A review and a Comprehensive Case Study on the Impedance of LSM-YSZ Cathodes". *Elsevier*, pp. 31-45, 2014.
- Pappala, V. "Application of PSO for Optimization of Power Systems under Uncertainty". Doctoral Thesis, Duisburg Univ., Essen, Germany.
- Pham, A. *High Efficiency Steam Electrolyzer*. Lawrence Livermore National Laboratory, 2001.
- Raistrick, C., Ho, C., & Huggins, R. "Electrochem". *Chemical Society*, no. 872, 1977.
- Sarrasat, J. "Efecto de la temperatura en los Electrolitos de YSZ Obtenidos por Proyección Térmica para las SOFC". *ETSEIB*, pp. 8-12, 2002.
- Savova, B., & Stoynov, B. "Analysis of the Inductance Influence on the Measured Electrochemical Impedance". *Applied Electrochemistry*, vol. 7, pp. 1150-1158, 1987.
- Sluyters-Rehbach, M. Impedances of Electrochemical Systems: Terminology, Nomenclature and Representation Part I: Cells with Metal Electrodes and Liquid Solution. *Pure & Applied Chemistry*, vol. 66, no. 9, pp. 1831-1891, 1994.
- Solier, J., & Cachadina, I. "Ionic conductivity of $ZrO_2 - 12 \text{ mol } \% Y_2O_3$ single crystals". *The American Physical Society*, vol. 48, no. 6, pp. 3704-3712, 1993.

- Sone, Y. "Proton Conductivity of Nafion 117 as Measured by a Four-Electrode AC Impedance Method", *the Electrochemical Society*, vol. 4, no. 143, pp. 1254 - 1259, 1996.
- Stambouli, A., & Traversa, E. "Renew. Sustain". *Energy*, pp. 433–455, 2002.
- Stoecker, W. *Design of Thermal Systems*. Boston, United States: Mc Graw Hill, 1989.
- Tabazah, T. "Utilization of Water Produced Hydrogen for Domestic," *Int. J. of Thermal & Environmental Eng.*, vol. 7, no. 2, pp. 95-99, 2014.
- Tao, S. "Irvine". *Nat. Mater.*, pp. 320-323, 2003.
- Treybal, R. *Mass Transfer Operations*, Valencia, España: Mc. Graw Hill, 1988.
- Ukai, K., Mizutani, Y., & Kume, Y. "Current Status of SOFC Development Using Scandia Doped Zirconia". *SOFC*, pp. 375-379, 2001.
- VARIOS. (2012). El hidrógeno. [Online]. Available: https://www.ecured.cu/EcuRed:Enciclopedia_cubana.
- VARIOS. (2014). Pilas de combustibles: tipos. Energías renovables. [Online]. Available: <http://www.energiasrenovablesinfo.com/hidrogeno/pilas-combustibles-tipos/>
- Vladikova, D. "The Technique of a Differential Impedance Analysis, Part I: Basics of the impedance Spectroscopy". *Advanced Techniques for Energy Sources Investigation and Testing*, pp. 1-6, 2004.
- Wagner, N., Schnurnberger, W., Müller, B., & Lang, M. "Electrochemical Impedance of Solid-Oxide Fuel Cells and Polymer Membrane Fuel Cells". *Electrochimica Acta*, vol. 24, no. 43, pp. 3785-3793, 1998.
- Whiete, C. "The Hydroge Fueled Internal Combustion Engine: a Technical Review". *Hydrogen Energy*, pp. 292–305, 2006.

- Yang, C., Coffin, A., & Fanglin, C. "High Temperature Solid Oxide Electrolysis Cell Employing Porous Structured $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.95}\text{MnO}_3$ with enhanced oxygen electrode performance". *Elsevier*, vol. 35, no. 8, pp. 3221–3226, 2010.
- Ying, L. "Temperature Independent Activation Energy for Ionic Conduction of Zirconia Based Solid Electrolytes", *Wuli Huaxue Xuebao*, vol. 9, no. 17, pp. 792-796, 2001.
- Yokokawa, H. "Solid State Ion". *Science Direct*, pp. 152-153, 2003.
- Zhang, C. "Ionic Conductivity and Its Temperature Dependence of Atmospheric Plasma-Sprayed Ytria Stabilized Zirconia Electrolyte," *Materials Science and Engineering*, vol. 137, no. 1, pp. 24-30, 2007.
- Zhang, X. "Solid State Ion". *Science Direct*, pp. 145–152, 2001.

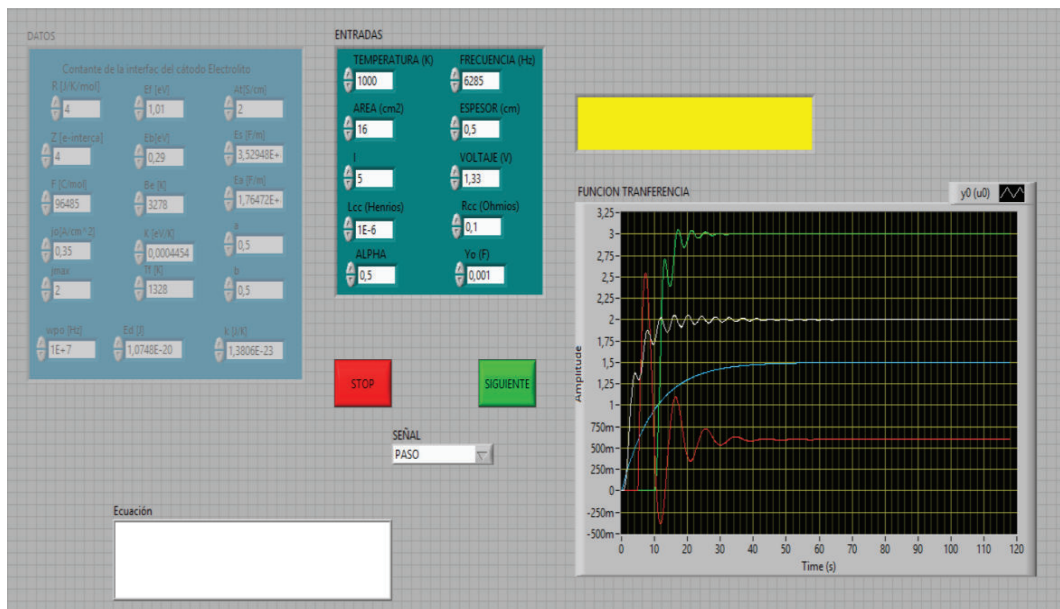
ANEXOS

ANEXO 1. INTERFAZ PARA EL CÁLCULO EN LABVIEW

**ANEXO 2. CÓDIGO UTILIZADO EN WOLFRAM PARA SOLUCIONAR DE
FORMA GRÁFICA**

ANEXO 3. CÓDIGO UTILIZADO EN MATLAB PARA OPTIMIZAR POR PSO

ANEXO 1. INTERFAZ PARA EL CÁLCULO EN LABVIEW



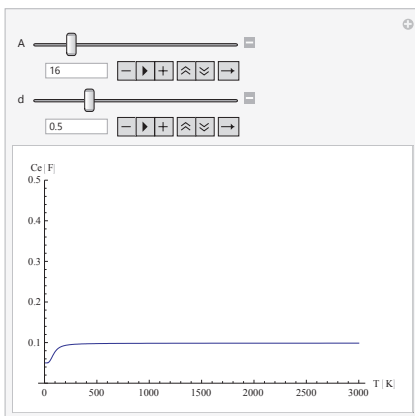
ANEXO 2. CÓDIGO UTILIZADO EN WOLFRAM PARA SOLUCIONAR DE FORMA GRÁFICA

Capacitancia del cátodo electrolito

$$8.8542 \times 10^{-12} A \left(1.764 \times 10^8 + \frac{1.7647 \times 10^8}{\left(1 + 0.1936 \left(\frac{e^{778.5021/T}}{A}\right)^{0.5}\right)^{0.5}} \right)$$

Manipulate[Plot[$\frac{\text{---}}{d}$], {T, 1, 3000},
 PlotRange → {0, 0.5}], {A, 1, 100}, {d, 0, 2}]

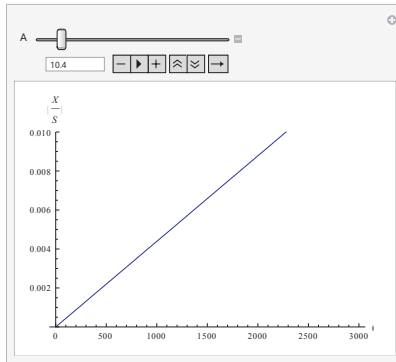
Resistencia del cátodo electrolito



$$\text{Manipulate}[\text{Plot}[\{0.18(-0.00002154T \text{Log}[1 - \frac{2.75}{A}]$$

$$+ 0.000099T \text{Log}_{10}[\frac{15.714285}{A}])\}],$$

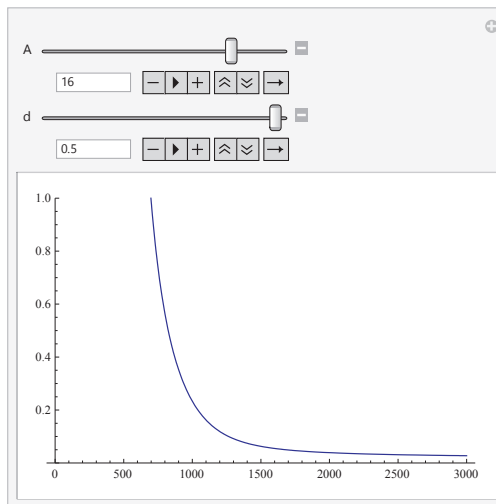
$$\{T, 0, 3000\}, \text{PlotRange} \rightarrow \{0, 0.01\}], \{A, 1, 100\}]$$



Resistencia del electrolito

$$\text{Manipulate}[\text{Plot}\left[\left\{\frac{de}{2A} \frac{2245.1728\left(1.01 + 0.29 \text{Tanh}\left[3278\left(-\frac{1}{1328} + \frac{1}{T}\right)\right]\right)}{T}\right\}, \{T, 0, 3000\},\right.$$

$\text{PlotRange} \rightarrow \{0, 1\}, \{A, 0, 20\}, \{d, 0, 0.5\}]$



ANEXO 3. CÓDIGO UTILIZADO EN MATLAB PARA OPTIMIZAR POR PSO

```
%% función objetivo
function f=objective(x)
f=(0.1 + (x(1)*exp((2245.17*(1.01 + 0.29*tanh(3278*(-
(1/1328) + 1/x(2)))))/x(2)))/(2*x(3)*(1 + (9.11957*10^-
16)*(1.7647*10^8) + (1.7647*10^8)/(1
+0.193694*(exp(778.502/x(2))/x(3))^0.5)^0.5)^2*exp((4490
.35*(1.01 + 0.29*tanh(3278*(-(1/1328) +
1/x(2)))))/x(2))) - i*[68.2131 - ((1.50993*10^-
8)*x(1)*(1.7647*10^8) + (1.7647*10^8)/(1
+0.193694*(exp(778.502/x(2))/x(3))^0.5)^0.5)*exp((4490.35
*(1.01 + 0.29*tanh(3278*(-(1/1328) +
1/x(2)))))/x(2)))/(x(3)*(1 + (9.11957*10^-
16)*(1.7647*10^8) + (1.7647*10^8)/(1
+0.193694*(exp(778.502/x(2))/x(3))^0.5)^0.5)^2*exp((4490.
35*(1.01 + 0.29*tanh(3278*(-(1/1328) + 1/x(2)))))/x(2)))
- (0.22101*(-0.000021543*x(2)*log(1 - 2.75/x(3))
+0.0000430381*x(2)*log(15.7143/x(3)))^2)/(1 + 1.50758*(-
0.000021543*x(2)*log(1 -
2.75/x(3))+0.0000430381*x(3)*log(15.7143/x(3)))^2) ]
+ (0.18*(-0.000021543*x(2)*log(1
- 2.75/x(3))+0.0000430381*x(2)*log(15.7143/x(3))))/(1
+ 1.50758*(-0.000021543*x(2)*log(1 - 2.75/x(3))
+0.0000430381*x(2)*log(15.7143/x(3)))^2))
end

%% PSO generado para la resolución del problema
objfcn=@objective;
nvar=3;
lb=[0 1143.87 16];
ub=[0.5 3000 20];
options=optimoptions('particleswarm','SwarmSize',200);
[x,fval]=particleswarm(objfcn,nvar,lb,ub,options)
```